

UNIVERSITÉ PARIS XI
UFR SCIENTIFIQUE D'ORSAY

THÈSE

Présentée

Pour obtenir

Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ PARIS XI ORSAY

PAR

Jean-Christophe PAIN

Sujet : *Sur la physique atomique des ions dans les plasmas en présence de l'écrantage*

Soutenue le 10 décembre 2002 devant la Commission d'examen

M. Philippe Arnault

M. Jacques Bauche

M. Thomas Blenski

M^{me} Claude Chenais-Popovics

M. Olivier Peyrusse

M^{me} Chantal Stehlé

(directeur)

(directeur)

(présidente)

(rapporteur)

(rapporteur)

Remerciements

Cette thèse a été effectuée au Service des Photons, Atomes et Molécules du Commissariat à l'Energie Atomique de Saclay. Je remercie Didier Normand de m'avoir accueilli dans son service.

Je remercie Thomas Blenski d'avoir accepté d'encadrer cette thèse et ainsi de m'avoir fait confiance. L'énumération de ses qualités humaines et scientifiques serait bien trop longue et la présente page n'y suffirait pas. Disons simplement que sans sa grande disponibilité, sa compétence, son expérience et sa gentillesse doublée d'une grande patience, ce travail n'aurait pas vu le jour. Il a su avant tout me donner le goût de la recherche et de la persévérance, m'a appris à développer mon sens physique et a su me redonner courage dans les moments de doute. A ses côtés, j'ai appris beaucoup, sur la physique du domaine comme sur la démarche du chercheur.

Je remercie Jacques Bauche d'avoir accepté d'être directeur de cette thèse. Les discussions que nous avons eues m'ont été très précieuses.

J'exprime toute ma gratitude à Franck Gilleron, post-doc dans l'équipe de Janvier 2001 à Août 2002, pour m'avoir fait partager l'étendue de ses connaissances en physique des plasmas denses, tant du point de vue théorique qu'expérimental. Je lui suis très reconnaissant de sa disponibilité, de sa patience et de son amitié.

Je tiens à remercier Michel Poirier. Toujours disponible, il n'a jamais laissé une de mes questions dans l'oubli. Ses compétences, sa vivacité d'esprit et sa rigueur en font un physicien remarquable.

Mes remerciements vont également à Frédéric Thais, Hervé Lagadec, Kenichi Ishikawa, Marian Rusek et Nassim Zahzam pour leur conseils, encouragements et pour avoir contribué à rendre l'atmosphère agréable.

Je remercie Bogdan Cichocki et François Perrot pour leurs conseils avisés.

Je remercie Chantal Stehlé et Olivier Peyrusse d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail, ainsi que Claude Chenais-Popovics et Philippe Arnault d'avoir accepté de faire partie du jury.

Enfin, et j'aurais dû commencer par là, je remercie Sylvie de m'avoir encouragé tout au long de ces trois années, ainsi que mes parents et ma soeur qui n'ont jamais cessé de me soutenir.

Table des matières

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Introduction | 3 |
| 1.1 | Plasma et rayonnement | 3 |
| 1.2 | La fusion | 4 |
| 1.2.1 | La fusion par confinement magnétique | 4 |
| 1.2.2 | La fusion par confinement inertiel | 4 |
| 1.3 | Lien avec ce travail et difficultés théoriques | 5 |
| 1.4 | Motivations et objectifs de cette thèse | 5 |
| 2 | Physique Atomique des plasmas denses | 9 |
| 2.1 | Plasmas à l'équilibre thermodynamique local et hors équilibre thermodynamique local | 9 |
| 2.1.1 | Approximation et validité de l'équilibre thermodynamique local | 9 |
| 2.1.2 | Les plasmas hors équilibre thermodynamique local | 10 |
| 2.2 | Le transfert radiatif | 11 |
| 2.3 | Bref rappel de l'historique du calcul des sections efficaces de photo-absorption . . | 12 |
| 2.4 | Modèle de la sphère ionique | 13 |
| 2.5 | Echange et corrélation | 14 |
| 2.6 | Description des électrons dans le cadre de la théorie des fonctionnelles de la densité et du modèle Thomas-Fermi | 14 |
| 2.6.1 | Théorème de Mermin et application au calcul de la densité Thomas-Fermi | 14 |
| 2.6.2 | Limitations du modèle Thomas-Fermi | 15 |
| 2.7 | Modèle de l'Atome Moyen | 16 |
| 2.7.1 | Calcul auto-cohérent du potentiel | 16 |
| 2.7.2 | Normalisation des fonctions d'onde | 17 |
| 2.7.3 | Corrections relativistes | 18 |
| 2.7.4 | Limitations du modèle de l'Atome Moyen | 19 |
| 2.7.5 | Utilité du modèle de l'Atome Moyen | 20 |
| 2.8 | Notion de configuration : calcul détaillé des configurations et des termes | 20 |
| 2.9 | Approche statistique des faisceaux de transitions | 22 |
| 3 | Approche auto-cohérente de la thermodynamique des plasmas denses dans l'approximation des supraconfigurations | 25 |
| 3.1 | Approximation des supraconfigurations | 25 |
| 3.1.1 | Notions de supracouche et de supraconfiguration | 25 |
| 3.1.2 | Présentation de la méthode du calcul auto-cohérent d'une supraconfiguration | 26 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 3.1.3 | Exemple | 27 |
| 3.1.4 | Nombre de configurations d'une supraconfiguration | 29 |
| 3.1.5 | Energie libre d'une supraconfiguration | 30 |
| 3.1.6 | Calcul des sommes statistiques | 32 |
| 3.1.7 | Formules explicites permettant le calcul de l'énergie d'une supraconfiguration | 35 |
| 3.1.8 | Partie lié-libre de l'énergie libre d'une supraconfiguration | 36 |
| 3.1.9 | Description statistique des moments du spectre d'absorption | 37 |
| 3.1.10 | Grandeurs thermodynamiques | 38 |
| 3.2 | Nouvelle approche thermodynamique | 39 |
| 3.2.1 | Traitement de l'écrantage | 39 |
| 3.2.2 | Thermodynamique auto-cohérente des supraconfigurations | 39 |
| 3.2.3 | Difficultés d'une formulation variationnelle | 41 |
| 3.3 | Réalisation pratique de la méthode | 41 |
| 3.3.1 | Système d'équations | 41 |
| 3.3.2 | Résolution du système vectoriel | 43 |
| 3.3.3 | Conditions à l'itération "zéro" | 46 |
| 3.3.4 | Algorithme de la méthode et nouvelle description du plasma | 47 |
| 3.3.5 | Calcul de la pression et du terme de travail dans l'énergie | 49 |
| 3.3.6 | Ionisation par pression | 62 |
| 3.4 | Distributions ioniques et spectres de photo-absorption | 64 |
| 3.4.1 | Egalisation de la pression avec prise en compte du terme de travail | 64 |
| 3.4.2 | Importance et quantification du rôle du terme de travail $P\Omega_{\Xi}$ dans la probabilité boltzmannienne d'une supraconfiguration | 72 |
| 3.4.3 | Spectres de photo-absorption | 73 |
| 3.4.4 | Vers une équation d'état | 78 |
| 3.5 | Généralisation au cas de mélanges | 80 |
| 3.5.1 | Probabilités des espèces ioniques et calcul de grandeurs thermodynamiques moyennes dans le cas d'un mélange | 80 |
| 3.5.2 | Conservation de la densité ionique totale dans le cas d'un mélange | 81 |
| 3.5.3 | Système d'équations | 82 |
| 3.5.4 | Autre manière de procéder pour un mélange à deux éléments | 82 |
| 3.5.5 | Calcul du spectre dans le cas d'un mélange | 84 |
| 3.5.6 | Comparaisons avec les résultats expérimentaux | 85 |
| 3.6 | Remarque sur l'extension de notre modèle aux densités plus élevées : nécessité du traitement quantique des électrons du continuum | 95 |
| 4 | Contribution à la théorie de la réponse linéaire dynamique | 97 |
| 4.1 | Nécessité d'une approche commune à la réponse linéaire dynamique pour les électrons liés et les électrons libres dans les plasmas | 97 |
| 4.2 | Réponse en densité | 98 |
| 4.3 | Le formalisme | 99 |
| 4.4 | Etablissement d'une règle de somme pour la densité induite | 105 |
| 5 | Conclusion | 111 |

Chapitre 1

Introduction

1.1 Plasma et rayonnement

Les atomes et les molécules sont composés de noyaux et d'électrons. Les électrons portent une charge négative ($-1.6 \cdot 10^{-19} C$). Les ions, qui sont obtenus en retirant des électrons aux atomes ou aux molécules, portent des charges positives. Un système contenant un grand nombre de telles particules chargées (électrons et ions) constitue un plasma. Presque toute la matière de l'Univers est composée de plasma [83]. Le milieu interstellaire est un plasma de basse température et de basse densité, alors que l'intérieur des étoiles est composé de plasmas extrêmement chauds et denses. Des plasmas dans des conditions différentes peuvent exister à l'intérieur d'une même étoile. Le centre du soleil, par exemple, est à une température de $10^7 K$, alors que sa surface est à $6000 K$. La Terre, qui est solide et son atmosphère qui, l'ionosphère mise à part, n'est pas ionisée, font exception en ce sens qu'elles ne sont pas composées de plasmas.

Les plasmas peuvent être produits de manière artificielle en laboratoire à l'aide d'une décharge électrique. Lorsqu'un fort champ électrique est appliqué à un gaz ordinaire, les particules chargées qui le composent sont accélérées. Les particules chargées accélérées de haute énergie entrent en collision avec des atomes ou des molécules et ainsi ionisent ces particules neutres en leur retirant des électrons. Les processus d'ionisation se produisent comme une avalanche.

Les lasers peuvent être utilisés pour produire des plasmas. Le faisceau laser est alors concentré sur un matériau cible. Ces plasmas ont été utilisés à partir des années soixante pour obtenir des données de physique atomique. Par exemple, les spectres de rayons X obtenus à partir de plasmas produits par laser ont permis d'identifier des transitions du fer hautement ionisé observées dans les spectres solaires fournis par des satellites. Bien que de telles expériences permettent d'identifier quels ions de quels éléments sont présents dans les plasmas astrophysiques, elles ne peuvent fournir que des informations limitées à propos des conditions du plasma, de l'effet du plasma sur les ions (très prononcé dans les plasmas denses), et du flux de rayonnement à travers le plasma. Tous ces facteurs sont cruciaux pour une bonne compréhension des objets astrophysiques comme le Soleil, les étoiles du type Naines Blanches et les sources cosmiques de rayonnement X par exemple. Avec les progrès effectués dans le domaine des lasers, il est possible de produire des plasmas de plus en plus chauds et de plus en plus denses.

Les plasmas sont donc d'une grande importance pour l'astrophysique comme pour la création de sources X. Ils sont également d'un grand intérêt pour les théoriciens car ils sont un exemple de système coulombien fortement couplé.

Il faut mentionner qu'il est possible de produire des plasmas sans décharge électrique. Un plasma peut être obtenu en augmentant la température d'un gaz neutre. Dans ces circonstances, l'énergie thermique des particules est utilisée pour provoquer l'ionisation. Etant donné que l'énergie de liaison d'un électron est de l'ordre de l'électron-volt, la température correspondante doit dépasser 10^4 ou $10^5 K$ [49].

1.2 La fusion

Le terme "plasma" est souvent associé à la recherche sur la fusion thermonucléaire contrôlée. Il s'agit de développer une source d'énergie en exploitant l'énergie dégagée lors d'une réaction de fusion de noyaux légers d'isotopes de l'hydrogène comme le deuterium et le tritium. La réaction de fusion D-T (deuterium-tritium) s'écrit :



Cette réaction, contrairement aux réactions de fission, ne produit pas directement de déchets radioactifs à longue durée de vie, bien que les neutrons puissent eux-mêmes provoquer des réactions nucléaires. D'autre part, le deuterium peut être extrait des océans. Afin de réaliser des réactions de fusion, un certain nombre de conditions doivent être remplies. Etant donné que les noyaux atomiques sont chargés positivement, il faut compenser le potentiel électrostatique répulsif qui s'exerce entre eux pour que ceux-ci fusionnent. Pour cela, les noyaux doivent subir des collisions vigoureuses. Ainsi, Lawson [63] a établi un critère pour estimer rapidement les conditions à remplir pour qu'un plasma permette l'établissement de réactions de fusion de gain supérieur à 1, c'est-à-dire pour que les pertes (par rayonnement de freinage par exemple) soient plus que compensées par les réactions de fusion. Ce critère s'écrit :

$$\rho_p \tau > 10^{14} \text{ particules.cm}^{-3}.s \quad (1.2)$$

ρ_p est la densité de particules du plasma et τ la durée pendant laquelle les réactions thermonucléaires ont lieu. Pour réaliser la fusion avec un gain supérieur à 1 il est donc nécessaire d'avoir soit un τ important, soit une densité ρ_p importante.

1.2.1 La fusion par confinement magnétique

Dans le premier cas (τ grand), le plasma est piégé dans un champ magnétique, ce qui empêche son contact avec les parois. Le chauffage du milieu fusible est assuré par des radio-fréquences et l'injection de particules neutres. Les difficultés de cette approche sont d'une part le contrôle de la stabilité du plasma pendant un temps suffisamment long, et d'autre part le chauffage. C'est ce que l'on appelle la fusion par confinement magnétique (FCM).

1.2.2 La fusion par confinement inertiel

Dans le second cas (ρ_p grand), le matériau fusible est enfermé dans un micro-ballon (de quelques centaines de microns de diamètre dans les expériences actuelles). Des faisceaux lasers servent à comprimer la cible pour obtenir la densité et la température nécessaires au déclenchement des réactions thermonucléaires. L'énergie est déposée sous forme de chaleur dans la partie la moins dense (extérieure) de la cible, après quoi elle est transportée par conduction

thermique vers la partie solide provoquant l'ablation nécessaire à l'implosion. Les problèmes physiques soulevés par la fusion par confinement inertiel (FCI) dans ce cas sont : premièrement le couplage entre la cible et le faisceau laser afin de maximiser le rendement énergétique, et deuxièmement la réduction du préchauffage du matériau fusible nuisible à une bonne compression.

1.3 Lien avec ce travail et difficultés théoriques

Les études théoriques de la structure électronique et des propriétés dynamiques, surtout des propriétés radiatives, de systèmes désordonnés contenant des ions et des électrons liés ou libres sont importantes pour plusieurs raisons. Tout d'abord, ces travaux sont essentiels pour l'étude du transfert radiatif et de l'équation d'état des plasmas. D'autre part, le besoin en données atomiques structurales est évident à la fois pour la simulation des expériences effectuées auprès des lasers et pour les diagnostics spectroscopiques de ces expériences. Ces données sont également intéressantes pour l'astrophysique et pour la fusion par confinement inertiel. A ce niveau, l'approche traditionnelle que l'on trouve dans la littérature se limite souvent à une physique atomique "traditionnelle" de type atome "isolé" ou faiblement perturbé. Cette physique reste souvent pertinente pour les plasmas (même dans des plasmas relativement denses) car beaucoup de transitions impliquent des électrons très liés pour lesquels le champ du noyau est très largement dominant par rapport à des champs associés à l'environnement plasma.

Indépendamment de la génération de ces données, ces études présentent également un intérêt fondamental lié au fait qu'il s'agit d'atomes en situations extrêmes. Ces situations extrêmes se manifestent par la présence d'ions fortement multichargés dans des milieux proches de l'équilibre thermodynamique, par les effets de densité sur la structure atomique et par de fortes interactions entre les électrons liés et les électrons libres. La difficulté théorique majeure vient du fait que l'on ne dispose pas de méthodes rigoureuses permettant de traiter, dans le cadre d'un même formalisme, la physique atomique et la physique des plasmas. Ce travail de thèse est une étude théorique de la physique atomique des ions dans les plasmas denses en présence de l'écrantage. La compréhension théorique des effets précités nécessite en principe un appel à des méthodes fondamentales comme la mécanique quantique des systèmes à plusieurs corps, la physique statistique, *etc.* Des approches *ab initio* se heurtent néanmoins à des difficultés techniques et conceptuelles importantes. Pour cette raison, nous serons amenés dès le début à introduire un certain nombre d'approximations. Du point de vue de la terminologie existant dans la littérature, notre approche se situe dans la catégorie des approches "chimiques".

1.4 Motivations et objectifs de cette thèse

Il est essentiel, pour décrire correctement les plasmas denses et plus particulièrement leur capacité à absorber le rayonnement électromagnétique, de caractériser de la manière la plus réaliste les différentes espèces ioniques présentes dans ces plasmas. La thermodynamique de ces plasmas est donc très importante. L'écrantage des ions par les électrons libres joue un rôle important dans cette thermodynamique. La difficulté principale est liée au nombre considérable des états ioniques, qu'ils soient fondamentaux ou excités. L'approche proposée dans ce travail de thèse permet de déterminer de manière cohérente la distribution des ions et de caractériser leurs configurations électroniques. Afin de tenir compte correctement de la prolifération des

ions, nous nous sommes intéressés à la méthode des supraconfigurations. Il s'agit d'une approximation consistant à regrouper les configurations électroniques des ions en quelques centaines ou milliers de groupes de configurations proches en énergie, évitant ainsi de tenir compte du nombre prohibitif de configurations détaillées. Chaque supraconfiguration est caractérisée par un potentiel ainsi qu'une base d'états quantiques à un électron qui sont calculés de manière auto-cohérente. La nouvelle approche proposée est une amélioration de la méthode des supraconfigurations, prenant en compte l'écrantage des ions par les électrons délocalisés et assurant simultanément que chaque espèce ionique a le même environnement plasma. En d'autres termes, cette approche assure non seulement la neutralité électrique du plasma, mais aussi l'égalité de la pression électronique du plasma autour de chaque ion. Ainsi, dans la méthode de la sphère de Wigner-Seitz écrantée que nous appelons "méthode standard" utilisée dans un code de calcul d'opacités développé au CEA [20, 22], tous les ions ont le même volume, ce qui peut entraîner une pression électronique différente pour chaque ion, alors que dans la nouvelle méthode, plus cohérente du point de vue thermodynamique, les ions ont des volumes différents, et la même pression électronique. Les résultats obtenus confirment, lorsque la densité n'est pas trop importante (typiquement de l'ordre de celle observée dans les expériences de mesure d'opacités avec cibles chauffées radiativement) la validité de l'approche standard des supraconfigurations. En ce qui concerne la distribution des ions, lorsque la densité est plus importante (de l'ordre de plusieurs ou plusieurs dizaines de grammes par centimètre cube), la nouvelle méthode montre que les distributions ioniques obtenues dans notre nouvelle approche peuvent être légèrement différentes de celles provenant de l'approche standard. Des comparaisons avec des spectres expérimentaux obtenus par l'équipe de C. Chenaïs-Popovics [26, 27, 28, 30] au LULI (laboratoire pour l'utilisation des lasers intenses, Ecole polytechnique) sont présentés plus loin.

D'autre part, la nouvelle approche constitue une meilleure appréhension des phénomènes d'ionisation par pression observables dans les plasmas avec de telles densités. Le fait que les fonctions d'onde des électrons liés peuvent s'étendre au-delà de la sphère ionique et sont normalisées dans tout l'espace nous permet de définir une charge réelle pour chaque ion (qui peut être différente d'un nombre entier de charges électroniques). Autrement dit, la façon dont nous prenons en compte l'écrantage peut nous indiquer quelles charges ioniques sont relativement bien définies dans le plasma. La méthode présentée dans la suite constitue, outre une validation du calcul auto-cohérent des supraconfigurations avec densités ioniques toutes identiques et un tremplin vers l'obtention de l'équation d'état de plasmas de très haute densité, un outil pour la compréhension du rôle des électrons libres en physique des plasmas, et une mesure de l'interaction de configurations entre les électrons liés et les électrons libres.

Une partie de ce travail de thèse a été consacrée au développement d'une approche théorique de la réponse linéaire dynamique. Cette théorie vise à modéliser le mélange des transitions électroniques entre deux niveaux liés (dite *transition lié-lié*), de photo-ionisation (transition entre un niveau lié et un niveau libre dite *transition lié-libre*), de Bremstrahlung inverse et de diffusion Thomson (transition entre deux niveaux libres dite *transition libre-libre*). Ce phénomène est, entre autres, responsable de l'écrantage dynamique des ions. Toutes ces transitions contribuent à la photo-absorption dans les plasmas. En fonction des paramètres caractéristiques d'un plasma (densité, température, composition chimique) l'absorption peut être dominée par un type de transition ou, au contraire, ces trois canaux de transition peuvent y contribuer de manière comparable. Ce travail pourrait avoir des applications dans les plasmas des grands lasers surtout pour la photo-absorption des plasmas très denses. Il est également directement lié au calcul de

l'indice de réfraction des plasmas partiellement ionisés. Il s'avère que dans certaines conditions la division des électrons en liés et libres provenant de la modélisation n'est pas très pertinente. En particulier, dans les plasmas de forte densité cette division perd son sens. Pour cette raison, dans de tels plasmas il faut utiliser le même formalisme de la réponse linéaire pour les deux types d'électrons et tenir compte des corrélations dynamiques entre eux.

La difficulté principale de ce problème provient de la nécessité de modéliser des états libres dans un milieu non homogène tandis que presque tous les modèles connus jusqu'ici en physique des plasmas et en physique de la matière condensée concernent surtout des milieux homogènes. Dans une nouvelle approche développée au Service des Photons, Atomes et Molécules (SPAM), la fonction d'onde d'électrons libres, au premier ordre de la théorie des perturbations, est décomposée en deux parties dont une seulement s'exprime en fonction du potentiel perturbateur dépendant de la fréquence. Ceci permet de séparer les effets provenant d'un centre atomique des effets dus à la réponse d'un plasma homogène composé uniquement d'électrons. Les difficultés mathématiques de la nouvelle approche sont liées aux oscillations des termes provenant des électrons libres (ondes de plasma sortantes). Du point de vue pratique, il est très difficile d'établir les comportements asymptotiques des fonctions d'onde des électrons libres. Notons au passage qu'en l'absence des oscillations collectives, un choix naturel serait de prendre comme solutions asymptotiques de l'équation de Schrödinger les ondes libres sortantes. Pourtant une telle approximation pourrait s'avérer insuffisante. Le travail effectué lors de cette thèse a permis d'établir une nouvelle règle de somme concernant la densité induite. Cette règle de somme permet de mieux comprendre la localisation de la réponse linéaire dans les champs des centres ioniques.

Chapitre 2

Physique Atomique des plasmas denses

2.1 Plasmas à l'équilibre thermodynamique local et hors équilibre thermodynamique local

2.1.1 Approximation et validité de l'équilibre thermodynamique local

La physique des plasmas denses et chauds concerne des systèmes macroscopiques composés d'un grand nombre d'ions multichargés, excités ou dans leur état fondamental, dont les interactions avec d'autres corps (électrons ou ions) et les propriétés thermodynamiques sont complexes. On sait que les plasmas chauds des laboratoires sont essentiellement des systèmes ouverts qui dissipent l'énergie par expansion, conduction, convection et rayonnement. Le fait que le rayonnement s'échappe plus ou moins du plasma (suivant les fréquences) fait que la distribution des différents états de charge et de leur état d'excitation n'a rien d'évident. Dans la plupart des situations, les collisions entre les électrons libres sont assez fréquentes pour que ces électrons soient caractérisés par une température et une densité locales. La notion d'équilibre thermodynamique local (ETL) qui nous intéresse ici concerne l'état des ions. A l'équilibre thermodynamique, le milieu est dominé par les collisions entre les ions et les électrons. Ces processus sont suffisamment nombreux pour assurer la thermalisation complète du système sans que les processus de peuplement/dépeuplement des niveaux d'énergie dus au rayonnement jouent un rôle important. D'autre part, en dépit de possibles gradients de température et de densité, il est raisonnable de considérer que dans un petit volume entourant le point du plasma considéré, les collisions entre particules respectent le principe de micro-réversibilité. En d'autres termes, la matière est à l'équilibre pour tout couple de température et de densité définies localement dans l'espace. Dans ce volume, l'entropie est une fonction quasi-linéaire de l'énergie. Enfin, les coefficients d'absorption et d'émission sont liés par la même relation que dans le cas où le rayonnement et la matière sont à l'équilibre. La distribution des états ioniques étant déterminée par leur énergie, c'est-à-dire par leur structure électronique (état de charge, occupation des niveaux liés) et par la température locale, la probabilité d'existence d'un ion ayant une énergie libre F_α (α caractérise l'ion, son état de charge, sa structure électronique interne et son interaction avec le plasma) s'écrit :

$$P(\alpha) = \frac{\exp(-\frac{F_\alpha}{k_B T})}{U}$$

où U (fonction de partition ou somme statistique) est le coefficient de normalisation.

Cette loi, dite de Boltzmann, a de nombreuses conséquences très importantes. Notamment, on peut en déduire que la connaissance en chaque point de l'espace de la densité, de la vitesse et de la température du fluide permet de le décrire complètement, et en particulier d'en connaître son mouvement.

Le fait que l'on puisse définir localement une température (unique) à l'aide d'une loi statistique comme la loi de Boltzmann s'exprime en disant que les plasmas sont à l'équilibre thermodynamique local.

2.1.2 Les plasmas hors équilibre thermodynamique local

Dans les plasmas hors équilibre thermodynamique local (HETL), le problème est alors beaucoup plus complexe car la loi de Boltzmann n'est plus valable pour décrire ces plasmas. Il faut résoudre des équations cinétiques décrivant les états ioniques (occupations des niveaux) ainsi que des équations hydrodynamiques. Dans ce cas, en plus des collisions, les processus radiatifs déterminent l'occupation des niveaux électroniques des ions. C'est ce que l'on appelle le modèle collisionnel-radiatif. Ce traitement est difficile, en partie parce que les données de base pour construire l'équation maîtresse font souvent défaut ou sont connues seulement pour des atomes ou des ions isolés.

La modélisation des situations "hors-équilibre" nécessite une énumération des différents processus qui couplent les états atomiques correspondant à des conditions de densité, de température et de champ radiatif données [80, 81, 45]. Pour des plasmas chauds, les processus microscopiques pertinents sont bien répertoriés : il s'agit des processus radiatifs et collisionnels faisant intervenir des électrons et des ions, chacun de ces processus étant caractérisé par un taux donné. Les processus prépondérants sont :

$$\begin{aligned} &\text{photo-excitation (B)} \Leftrightarrow \text{émission spontanée (A) et émission stimulée (B)} \\ &\text{photo-ionisation (S}^{photo}\text{)} \Leftrightarrow \text{recombinaison radiative et recombinaison stimulée (R}^{r+i}\text{)} \\ &\quad \text{auto-ionisation} \Leftrightarrow \text{capture diélectronique} \\ &\text{excitation collisionnelle (C}^U\text{)} \Leftrightarrow \text{désexcitation collisionnelle (C}^D\text{)} \\ &\text{ionisation collisionnelle (S}^{coll}\text{)} \Leftrightarrow \text{recombinaison à trois corps (R}^{3b}\text{)} \end{aligned}$$

Le système d'équations s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{dP_n}{dt} = & n_e(R_n^{r+i} + n_e R_n^{3b})(1 - \frac{P_n}{g_n}) - (S_n^{photo} + n_e S_n^{coll})P_n \\ & + \sum_{m>n} A_{mn}P_m(1 - \frac{P_n}{g_n}) - \sum_{m<n} A_{nm}P_n(1 - \frac{P_m}{g_m}) \\ & + \sum_{m \neq n} B_{mn}J_{mn}P_m(1 - \frac{P_n}{g_n}) - \sum_{m \neq n} B_{nm}J_{nm}P_n(1 - \frac{P_m}{g_m}) \\ & + n_e \sum_{m>n} C_{mn}^D P_m(1 - \frac{P_n}{g_n}) - n_e \sum_{m<n} C_{nm}^D P_n(1 - \frac{P_m}{g_m}) \end{aligned}$$

$$+n_e \sum_{m<n} C_{mn}^U P_m (1 - \frac{P_n}{g_n}) - n_e \sum_{m>n} C_{nm}^U P_n (1 - \frac{P_m}{g_m}) \quad (2.1)$$

P_n représentant la population du niveau n et g_n sa dégénérescence. Les J_{mn} caractérisent le champ de rayonnement.

Un plasma non collisionnel est un plasma où les collisions sont si rares qu'elles peuvent être négligées. Cela se produit par exemple lorsque le libre parcours moyen d'un électron est de l'ordre ou plus grand que les dimensions caractéristiques du plasma.

Le plasma du vent solaire, le plasma de la magnétosphère, et le plasma qui s'échappe de l'ionosphère sont non collisionnels. Le libre parcours moyen du plasma magnétosphérique est de l'ordre de plusieurs dizaines de milliers de kilomètres. Le plasma de la couronne solaire est faiblement collisionnel : une particule du vent solaire aura subi une vingtaine de collisions en traversant la couronne.

La loi de Boltzmann n'est plus vraie dans le cas des plasmas non collisionnels. La connaissance de la densité, de la vitesse, de la température et du champ de rayonnement ne suffit alors plus pour décrire le plasma, ni pour prévoir son évolution. Il faut remplacer l'équation de Boltzmann par les solutions du système 2.1. On dit que de tels plasmas sont hors équilibre thermodynamique local.

Entre autres particularités, on peut mélanger deux plasmas non collisionnels ayant des températures différentes, sans qu'ils n'évoluent vers un plasma de température unique, vérifiant une loi de Boltzmann. Un peu comme si on mélangeait de l'eau chaude et de l'eau froide dans une baignoire sans que cela ne donne de l'eau tiède. C'est ce qui se produit lorsque le plasma ionosphérique (froid, seulement 10000K !) et le plasma du vent solaire (chaud, un million de K) se mélangent dans la magnétosphère. Le mélange n'est pas un plasma tiède.

Il est néanmoins possible de définir une température dans un plasma non collisionnel : c'est l'écart type de la fonction de distribution des vitesses. Dans le cas où le plasma non collisionnel est à l'équilibre thermodynamique local (ce n'est pas le cas général, mais cela peut arriver), les deux températures (Boltzmann et écart type) coïncident. Dans le cas hors de l'équilibre thermodynamique, la température (écart type) existe, mais elle ne suffit pas, avec la densité et la vitesse, à prévoir l'évolution du plasma. Dans toute la suite nous nous placerons à l'ETL.

2.2 Le transfert radiatif

Un plasma est dit transparent (opaque) pour la fréquence ν si le libre parcours moyen des photons est beaucoup plus (moins) grand que la longueur caractéristique du gradient de température dans le plasma. Dans le cas d'un plasma opaque, un photon émis par le plasma est absorbé au voisinage de son point d'émission. La température du plasma au point d'absorption est donc très proche de la température au point d'émission. Dans le cas du plasma transparent, la température du plasma au point d'absorption peut être très différente de la température du plasma au point d'émission. En conséquence, le spectre du champ radiatif au point d'absorption peut être très éloigné de la distribution de Planck pour la température du plasma en ce point.

Pour un plasma opaque on peut montrer que, en première approximation, l'équation du transfert radiatif conduit à une équation de diffusion. Par une procédure analogue à la procédure de Chapman-Enskog [67] pour l'hydrodynamique des fluides, la valeur du coefficient de diffusion de cette équation est déterminée, à une constante près, par le poids spécifique du plasma et par un coefficient appelé "opacité moyenne de Rosseland" définie par :

$$\frac{1}{\kappa_R} = \frac{\int_0^{+\infty} \frac{1}{\kappa(\nu)} \frac{\partial B_\nu(T)}{\partial T} d\nu}{\int_0^{+\infty} \frac{\partial B_\nu(T)}{\partial T} d\nu} \quad (2.2)$$

ν étant la fréquence, $\kappa(\nu)$ l'opacité (capacité à absorber le rayonnement) à la fréquence ν et B_ν l'intensité spectrale du rayonnement du corps noir de Planck. A l'opposé, pour des plasmas transparents, c'est l' "opacité moyenne de Planck" qui gouverne le transfert radiatif :

$$\kappa_P = \frac{\int_0^{+\infty} \kappa(\nu) B_\nu(T) d\nu}{\int_0^{+\infty} B_\nu(T) d\nu} \quad (2.3)$$

Il est à noter que les maxima des fonctions de pondération des moyennes de Rosseland et de Planck correspondent aux énergies photoniques égales à $4k_B T$ et $3k_B T$.

Pour les photons de haute énergie, les processus d'absorption dominant et sont gouvernés par les atomes du plasma. Lors du processus d'absorption d'un photon, le corps absorbant doit absorber l'énergie et l'impulsion du photon. Ces conditions sont particulièrement remplies dans le cas des électrons atomiques. Les opacités sont donc approximativement liées aux sections efficaces d'absorption des atomes. Cela nous amène à considérer les atomes dans les plasmas. Un des premiers modèles, issu de la physique de l'état solide et proposé par Mayer [70], tenait compte de deux sortes d'électrons évoluant dans les champs des centres ioniques : les électrons liés appartenant à un centre ionique défini, et les électrons libres, délocalisés, constituant un environnement continu. Des états intermédiaires ont été négligés, ce qui a été justifié par un raisonnement de nature statistique. Le modèle était celui de l'atome moyen, électriquement neutre, entouré par un plasma homogène. Le potentiel, écranté, était fini.

Pour un plasma composé d'un seul élément, la relation entre l'opacité $\kappa(\nu, \rho, T)$ et la section efficace de photo-absorption $\sigma(\nu, \rho, T)$ est :

$$\kappa(\nu, \rho, T) = \frac{n_i}{\rho} \sigma(\nu, \rho, T) \quad (2.4)$$

où n_i est la densité ionique (en cm^{-3}), ν la fréquence du rayonnement et ρ la densité de masse du matériau (en g/cm^3).

2.3 Bref rappel de l'histoire du calcul des sections efficaces de photo-absorption

Une description des travaux effectués dans le domaine du calcul des sections efficaces de photo-absorption figure dans l'ouvrage d'Armstrong et Nicholls [2], pour la période s'étendant du début du siècle aux années soixante. Je me contenterai ici de retracer les grandes lignes de ces travaux.

L'importance du transfert radiatif comme mécanisme du transport de l'énergie dans les atmosphères stellaires ne fut réalisée qu'à partir des années 1915 à 1926. La première étude systématique consacrée à ce sujet est due à Eddington [38] et fut présentée dans son ouvrage sur la structure stellaire. Eddington s'est basé sur un calcul semi-classique des coefficients d'absorption présenté par Kramers en 1923 [60] et sur la découverte par Rosseland [85] de la moyenne à utiliser pour décrire le transfert radiatif à l'intérieur des étoiles.

Lorsque ces travaux ont été effectués, la composition chimique des étoiles était mal connue. Les sections efficaces de photo-absorption calculées par Kramers se révélèrent dix fois inférieures aux valeurs observées pour le soleil.

Il faut attendre 1940 et les travaux de Marshak et Bethe [69], ainsi que ceux de Morse [74], pour que le modèle de la sphère ionique soit utilisé dans le calcul des sections efficaces de photo-absorption. Ce modèle, proposé initialement par Wigner, Seitz et Slater [88] pour l'étude des métaux, avait été présenté par Slater et Krutter en 1935 [89] comme un bon candidat pour le calcul des propriétés thermodynamiques des plasmas à haute densité et température.

A partir de 1945, l'importance que revêt le calcul des sections efficaces de photo-absorption pour les applications militaires provoque la raréfaction des publications dans ce domaine. C'est seulement à partir des années soixante que les publications commencent à réapparaître, comme celles de Moszkowski par exemple [75], ou encore les publications de tables de sections efficaces de photo-absorption par des physiciens de Los Alamos [32]. Il a fallu attendre les années quatre-vingt pour que ces tables soient remises en cause. Des astrophysiciens ont remarqué qu'en multipliant par 2-3 les sections efficaces de photo-absorption du fer dans les conditions adaptées, on pourrait expliquer des phénomènes comme la relation entre la pulsation et la luminosité d'étoiles du type Céphéides (relation de Leavitt indiquant que la magnitude absolue moyenne varie linéairement en fonction de la périodicité) ou encore les modes de vibration dans le soleil.

2.4 Modèle de la sphère ionique

Il s'agit d'un analogue du modèle de Wigner-Seitz pour les métaux. Les différentes espèces ioniques sont décrites par un unique ion fictif représenté par une sphère dont le rayon r_{ws} est donné par :

$$\frac{4}{3}\pi r_{ws}^3 n_i = 1$$

où n_i est la densité ionique. Le noyau de l'ion occupe le centre de la sphère, et les électrons liés sont confinés dans la sphère. Les électrons libres sont répartis uniformément dans le volume de la sphère ionique. La charge électronique totale dans le volume écrante la charge du noyau et la sphère est considérée électriquement neutre. Cette hypothèse s'explique par la polarisation des électrons libres dont la longueur Thomas-Fermi λ_{TF} [43] est plus faible que le rayon de Wigner-Seitz :

$$\lambda_{TF} = \sqrt{\frac{\epsilon_F}{6\pi n_e e^2}} < r_{ws} \quad (2.5)$$

où n_e est la densité d'électrons libres et ϵ_F l'énergie de Fermi. La neutralité de la sphère s'exprime par une relation entre la densité de matière n_i et la densité d'électrons liés n_e :

$$n_e = n_i(Z - \sum_{nl} P_{nl}) = n_i Z^* \quad (2.6)$$

où Z est le numéro atomique, Z^* l'ionisation moyenne, et P_{nl} le nombre moyen d'électrons liés dans la sous-couche nl . Le fait d'associer une sphère ionique à chaque ion n'est légitime que pour des plasmas fortement couplés. Dans ce cadre, la répulsion coulombienne entre les ions est telle que les nuages électroniques ne peuvent presque pas s'interpénétrer sous l'influence de l'énergie thermique du plasma. En d'autres termes, le paramètre de couplage du plasma :

$$\Gamma = \frac{(eZ)^2}{r_{ws}k_B T} \quad (2.7)$$

où T est la température du milieu définie par la distribution maxwellienne des électrons libres, doit être plus grand que 1. Lorsque le plasma est faiblement couplé (lorsque l'énergie coulombienne est inférieure à l'énergie d'agitation thermique), le modèle de la sphère polarisée [33] semble plus indiqué (Armstrong 1972 [2]).

2.5 Echange et corrélation

→ La corrélation

Il est relativement tentant de faire l'hypothèse que chaque électron peut être décrit de manière indépendante, et que son mouvement ne dépend pas des autres électrons. L'hypothèse que l'interaction entre les électrons n'est pas une interaction de paire, mais que chaque électron est indépendant dans un champ global, provenant de tous les électrons, est une approximation. En réalité, cela n'est pas tout à fait exact. Les électrons interagissent mutuellement de manière beaucoup plus complexe. Autrement dit, leurs comportements sont *corrélés*.

→ L'échange

La fonction d'onde totale d'un système composé de N fermions doit être antisymétrique vis-à-vis de l'*échange* de deux fermions. Autrement dit :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) = -\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.8)$$

L'échange correspond au principe d'exclusion de Pauli dans les interactions entre les particules. La portée de cet effet [55] coïncide avec la longueur d'onde de Fermi de l'électron λ_F :

$$\lambda_F \approx 2\pi(3\pi^2 n)^{-1/3} \quad (2.9)$$

où n est la densité de fermions.

2.6 Description des électrons dans le cadre de la théorie des fonctionnelles de la densité et du modèle Thomas-Fermi

2.6.1 Théorème de Mermin et application au calcul de la densité Thomas-Fermi

Hohenberg et Kohn [47] ont proposé un formalisme décrivant les propriétés de l'état fondamental d'un gaz d'électrons dans un potentiel extérieur $V(\vec{r})$. Cette approche est basée sur la preuve qu'il existe une fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional Theory) $F[n(\vec{r})]$ indépendante de $V(\vec{r})$ telle que :

$$E = - \int eV(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + F[n(\vec{r})] \quad (2.10)$$

est minimale et égale à l'énergie de l'état fondamental lorsque la densité est égale à la densité de l'état fondamental en présence de $V(\vec{r})$, qui peut être le potentiel créé par un noyau par exemple, ou encore un potentiel extérieur.

N.D. Mermin [72] a prouvé qu'un analogue de ce théorème s'applique pour un gaz inhomogène d'électrons à température finie. Plaçons nous dans l'ensemble grand-canonique et écrivons le grand-potentiel $\Omega[n(\vec{r})]$:

$$\Omega[n(\vec{r})] = - \int eV(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + F[n(\vec{r})] - \mu \int d\vec{r}n(\vec{r}) \quad (2.11)$$

Hohenberg et Kohn ont défini dans [47] une fonctionnelle $G[n(\vec{r})]$ par :

$$F[n(\vec{r})] = e^2 \int d\vec{r}d\vec{r}' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + G[n(\vec{r})] \quad (2.12)$$

Dans le cas où la température est non nulle, en négligeant les effets d'échange et de corrélation et en approximant G par une forme qui se réduit localement à l'expression de particules libres, Mermin a proposé pour G l'expression suivante :

$$G[n(\vec{r})] = \frac{2}{h^3} \int d\vec{r}d\vec{p} \left[-\frac{1}{\beta} \ln(1 + \exp[-\beta(p^2/2m - \mu(\vec{r}))]) + \frac{\mu(\vec{r})}{\exp[\beta(p^2/2m - \mu(\vec{r}))] + 1} \right] \quad (2.13)$$

où $\beta = \frac{1}{k_B T}$ et $\mu(\vec{r})$ est une fonctionnelle de la densité, cette dernière étant définie par [72] :

$$n(\vec{r}) = \frac{2}{h^3} \int d\vec{p} \frac{1}{\exp[\beta(p^2/2m - \mu(\vec{r}))] + 1} \quad (2.14)$$

La minimisation du grand-potentiel nous donne :

$$\delta\Omega[n(\vec{r})] = \int d\vec{r} \delta n(\vec{r}) [\mu(\vec{r}) - eV(\vec{r}) + e^2 \int d\vec{r}' \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} n(\vec{r}') - \mu] = 0 \quad (2.15)$$

Ce qui nous amène à la relation suivante valable pour tout \vec{r} :

$$\mu(\vec{r}) - eV(\vec{r}) + e^2 \int d\vec{r}' \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} n(\vec{r}') = \mu \quad (2.16)$$

L'expression de $\mu(\vec{r})$ issue de l'équation 2.16 permet d'obtenir l'expression Thomas-Fermi [93, 42] de l'équation 2.14, qui s'écrit ici sous la forme :

$$n(\vec{r}) = \frac{2}{h^3} \int d\vec{p} [\exp[\beta(\frac{p^2}{2m} - eV(\vec{r}) + e^2 \int d\vec{r}' \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} n(\vec{r}') - \mu)] + 1]^{-1} \quad (2.17)$$

2.6.2 Limitations du modèle Thomas-Fermi

Le modèle Thomas-Fermi s'applique bien pour la thermodynamique des plasmas fortement couplés [87, 62], pour lesquels typiquement $\Gamma > 100$, c'est-à-dire des plasmas de forte densité et de faible température. Dans le domaine de couplage intermédiaire, le modèle Thomas-Fermi conduit à de nombreuses imprécisions, à cause du modèle de la sphère ionique qui implique de très fortes corrélations entre les ions. De plus, dans le modèle Thomas-Fermi, il n'y a pas de couches électroniques.

2.7 Modèle de l'Atome Moyen

La description de tous les électrons par le modèle Thomas-Fermi n'est pas satisfaisante. Le modèle de l'Atome Moyen (Rozsnyai 1972 [86]) repose sur une description moyenne de la structure électronique du plasma, consistant en un seul calcul auto-cohérent d'un atome moyen fictif immergé dans le plasma. Dans ce cadre, les électrons libres sont traités par le modèle Thomas-Fermi, et les électrons liés sont traités quantiquement par résolution de l'équation de Schrödinger. Ce modèle permet de connaître la population moyenne de chaque niveau électronique, son énergie et la fonction d'onde associée.

2.7.1 Calcul auto-cohérent du potentiel

L'équation de Schrödinger pour la fonction d'onde monoélectronique ψ_i s'écrit :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2\psi_i(\vec{r}) - eV(r)\psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (2.18)$$

avec $\psi_i(\vec{r}) = R_{n_i l_i}(r)Y_{l_i m_i}(\theta, \phi)$ en coordonnées sphériques. n_i est le nombre quantique principal, l_i le nombre quantique orbital, et m_i le nombre quantique magnétique. $R_{n_i l_i}$ est la partie radiale de la fonction d'onde et les $Y_{l_i m_i}$ sont les harmoniques sphériques définies par :

$$Y_{l_i m_i}(\theta, \phi) = \frac{(-1)^{l_i}}{2^{l_i} l_i!} \sqrt{\frac{(2l_i + 1)(l_i + m_i)!}{4\pi(l_i - m_i)!}} \frac{1}{\sin^{m_i}(\theta)} \left[\frac{d}{d \cos \theta}\right]^{l_i - m_i} \sin^{2l_i} \theta e^{im_i \phi} \quad (2.19)$$

L'équation de Schrödinger pour la partie radiale R_{n_i, l_i} de la fonction d'onde mono-électronique s'écrit :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R_{n_i, l_i}(r)}{\partial r} \right) - (r^2 \epsilon_i - \frac{\hbar^2}{2m} l_i(l_i + 1) + r^2 eV(r)) R_{n_i, l_i}(r) = 0 \quad (2.20)$$

La densité électronique due aux électrons liés est calculée [86] à partir des fonctions d'onde $y_{n_i, l_i}(r) = r R_{n_i, l_i}(r)$ qui obéissent à l'équation :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 y_{n_i, l_i}(r)}{\partial r^2} - \left(\epsilon_i - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l_i(l_i + 1)}{r^2} + eV(r) \right) y_{n_i, l_i}(r) = 0 \quad (2.21)$$

Les occupations fractionnaires des niveaux d'énergie ϵ_i (caractérisés par les nombres quantiques n_i et l_i) sont données par les fonctions de Fermi-Dirac f_i :

$$f_i = \frac{1}{1 + \exp[\beta(\epsilon_i - \mu)]} \quad (2.22)$$

μ étant le potentiel chimique. La densité d'électrons liés a pour expression :

$$n_{liés}(r) = \frac{1}{r^2} \sum_{i \in liés} 2(2l_i + 1) f_i |y_{n_i, l_i}|^2 \quad (2.23)$$

Le facteur 2 s'explique par la dégénérescence due au spin et le facteur $2l_i + 1$ est la dégénérescence sur les nombres quantiques magnétiques m_i . La densité d'électrons libres est donnée par intégration de la distribution Thomas-Fermi $f(\vec{r}, \vec{p})$:

$$n_{libres}(r) = \frac{8\pi}{h^3} \int_{p > \sqrt{2meV(r)}} p^2 dp f(\vec{r}, \vec{p}) \quad (2.24)$$

où

$$f(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{1}{1 + \exp[\beta(\frac{p^2}{2m} - eV(r) - \mu)]} \quad (2.25)$$

La densité totale est la somme de la densité d'électrons liés et de la densité d'électrons libres :

$$n(r) = n_{liés}(r) + n_{libres}(r) \quad (2.26)$$

Le potentiel chimique est obtenu par la relation de conservation de la charge :

$$4\pi \int_0^{r_{ws}} r^2 n(r) dr = Z \quad (2.27)$$

Le potentiel est ensuite recalculé à partir de cette densité. La partie d'échange-corrélation du potentiel est traitée dans l'approximation de la densité locale (LDA : Local Density Approximation). Nous utilisons pour cela les formules d'Iyetomi et Ichimaru [53] (voir *annexe D*). Le potentiel total s'écrit :

$$V(r) = V_c(r) + V_{xc,LDA}(r) \quad (2.28)$$

Pour obtenir la partie coulombienne $V_c(r)$ du potentiel, il faut résoudre l'équation de Poisson. Dans toute la suite, nous poserons $\epsilon_0 = \frac{1}{36\pi 10^9}$, où ϵ_0 est la permittivité du vide. L'équation de Poisson s'écrit :

$$\vec{\nabla}^2 V_c(r) = \frac{1}{\epsilon_0} en(r) \quad (2.29)$$

Les niveaux d'énergie d'un électron dans le potentiel sont alors à nouveau calculés. La procédure précédente nous donne une nouvelle valeur de la densité, et ainsi de suite. Ainsi, le déroulement des itérations persiste jusqu'à ce que le potentiel ne varie plus selon un critère correspondant à la précision désirée. La neutralité de la sphère ionique implique l'identité :

$$\frac{dV_c}{dr}(r_{ws}) = 0 \quad (2.30)$$

et nous imposons également : $V(r_{ws}) = 0$.

2.7.2 Normalisation des fonctions d'onde

Dans ce travail, nous avons adopté une normalisation des fonctions d'onde des électrons liés dans tout l'espace, laissant ouverte la possibilité que la fonction d'onde d'un électron lié ne soit pas nulle à l'extérieur de la cellule sphérique (voir *sous-chapitre 3.3.6*). A l'extérieur de la sphère ionique, les fonctions d'onde liées sont données par des fonctions de Bessel qui doivent décroître exponentiellement. Dans cette région, le potentiel est nul, et l'équation de Schrödinger pour y s'écrit :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 y}{\partial r^2} - (\epsilon - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2}) y = 0 \quad (2.31)$$

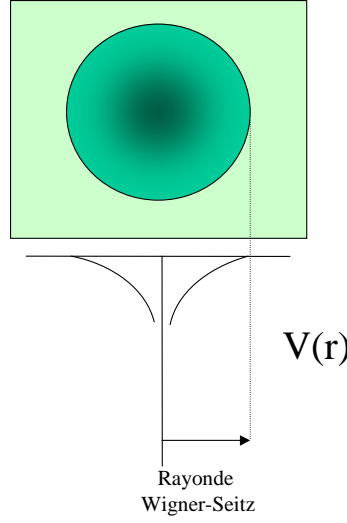


FIG. 2.1 – Allure du potentiel de l'Atome Moyen

En posant $y(r) = xw(x)$ et $x = \sqrt{\epsilon}r$, l'équation 2.31 devient :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}x^2\frac{\partial^2 w}{\partial^2 x} - \frac{\hbar^2}{m}x\frac{\partial w}{\partial x} - (x^2 - \frac{\hbar^2}{2m}l(l+1))w = 0 \quad (2.32)$$

La solution considérée est une fonction de Bessel du troisième type [1] :

$$w(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}}K_{l+\frac{1}{2}}(x) = f_l(x) \quad (2.33)$$

Pour la normalisation de la fonction d'onde à l'extérieur de la sphère de Wigner-Seitz, on utilise l'expression analytique [1] :

$$\int_{x_0}^{\infty} f_l^2(\lambda x)x^2 dx = \frac{1}{2}x_0^3(f_{l-1}(\lambda x_0)f_{l+1}(\lambda x_0) - f_l^2(\lambda x_0)) \quad (2.34)$$

où λ est un paramètre réel.

2.7.3 Corrections relativistes

Pour prendre en compte les effets relativistes, il faudrait résoudre l'équation de Dirac [35] plutôt que l'équation de Schrödinger, ce qui reviendrait à calculer quatre fois plus de fonctions d'onde radiales. Mais, dans le cas où les électrons sont faiblement relativistes, on peut effectuer un développement de l'équation de Dirac en puissances de $\frac{v^2}{c^2}$ (approximation de Pauli [17]). Le premier ordre de ce développement permet d'écrire :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 - eV(\vec{r}) - \frac{\alpha^2}{4}(\epsilon_i + eV(\vec{r}))^2 + \frac{\alpha^2}{4}\frac{d}{dr}eV(\vec{r})\left(\frac{\partial}{\partial r} - \frac{2}{r}\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i\right)\right]\psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (2.35)$$

où α est la constante de structure fine et l'indice i représente les nombres quantiques n_i et l_i . Cette équation ne diffère de l'équation de Schrödinger que par la présence de trois termes.

Le premier de ces termes est appelé le terme de "masse-vélocité" car il provient de la variation relativiste de la masse de l'électron. Le second terme est nommé terme de Darwin et le dernier correction de "spin-orbite". Les corrections apportées à l'énergie de l'état électronique sont :

Le terme de masse

$$\epsilon_{n,l}^m = -\frac{1}{2mc^2} \int_0^\infty y_{n,l}(r)(\epsilon_{n,l} - eV(r))^2 y_{n,l}(r) dr \quad (2.36)$$

où $y_{n,l}(r) = rR_{n,l}(r)$

$R_{n,l}$ étant la partie radiale de la fonction d'onde.

Le terme de Darwin

$$\epsilon_{n,l}^D = -\frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \int_0^\infty y_{n,l}(r) \frac{d(eV(r))}{dr} r \frac{d}{dr} \left(\frac{y_{n,l}(r)}{r} \right) dr \quad (2.37)$$

Le terme de spin-orbite

$$\epsilon_{n,l}^{so} = \frac{\hbar^2}{2m^2c^2} X \int_0^\infty y_{n,l}(r) \frac{1}{r} \frac{d(eV(r))}{dr} y_{n,l}(r) dr \quad (2.38)$$

où $X = \frac{1}{2}[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}] = \frac{l}{2}$ pour $j = l + \frac{1}{2}$ ou $-\frac{l+1}{2}$ pour $j = l - \frac{1}{2}$. La correction de spin-orbite est prise en compte automatiquement dans le calcul auto-cohérent de l'Atome Moyen, grâce à la symétrie sphérique, pour chaque sous-couche nl [31]. Pour d'autres applications, elle est ensuite ajoutée par perturbation.

2.7.4 Limitations du modèle de l'Atome Moyen

La première limitation du modèle de l'Atome Moyen est la représentation "adoucie" de l'environnement extérieur [73]. Le potentiel est moyenné sur les positions des ions et des électrons du plasma (la position du noyau central étant fixée à $r = 0$). Le débat entre les modèles de la sphère ionique, de Debye-Hückel ou de l'approximation HNC [95] ne doit pas omettre un point important ; lorsque r devient grand, le potentiel moyen $V(r)$ approche de la valeur zéro mais ses fluctuations, elles, ne tendent pas vers zéro. Asymptotiquement, les fluctuations produites par l'arrangement spatial aléatoire des ions environnants deviennent constantes. Qualitativement, l'effet de ces fluctuations est de produire de l'élargissement Stark ionique. Ces fluctuations deviennent importantes pour un état ayant une énergie :

$$|\epsilon_s| < e\delta V^2 \quad (2.39)$$

où $\delta V^2 = \langle V(r)^2 \rangle - \langle V(r) \rangle^2$. Dans la réalité, l'environnement près de l'atome a une symétrie plus faible que celle suggérée dans le modèle de la sphère ionique, ce qui provoque des microchamps électriques qui fluctuent sur des échelles de temps associées aux vitesses des ions et des électrons. Ces microchamps sont ignorés dans le calcul auto-cohérent de base, mais leurs conséquences sont indubitablement importantes (élargissement des raies [91], ...). D'autre part,

les états à un électron de l'Atome Moyen n'ont pas de sens physique mais servent seulement à la construction de la densité électronique.

Une autre limitation importante du modèle de l'Atome Moyen est la dépendance des énergies des états électroniques en fonction de la température. Dans une expérience de spectroscopie, l'Atome Moyen ne permet pas d'identifier la position des raies (ces dernières se déplacent avec la température). Le modèle de l'Atome Moyen ne décrit pas les énergies des ions mais une moyenne de ces énergies sur tous les ions du plasma.

2.7.5 Utilité du modèle de l'Atome Moyen

En thermodynamique, ce modèle est d'une utilité directe (pour le calcul de grandeurs macroscopiques moyennes comme l'énergie interne ou l'ionisation moyenne du plasma,...). Pour les propriétés optiques, ce n'est qu'un point de départ pour des approches plus réalistes. En réalité, la section efficace de photo-absorption est liée aux corrélations dynamiques de la densité électronique.

En effet, les photons interagissent avec les "véritables" ions (véritables états électroniques à N corps). L'Atome Moyen ne permet pas de décrire les corrélations de la densité électronique.

2.8 Notion de configuration : calcul détaillé des configurations et des termes

A partir des informations du modèle de l'Atome Moyen, il nous est possible de construire les niveaux d'énergie et les fonctions d'onde, les populations des niveaux étant fractionnaires. Il est alors envisageable d'obtenir la configuration la plus probable (les niveaux ayant des populations entières) du plasma en arrondissant les populations fractionnaires aux entiers les plus proches. A partir de là, tout est prêt pour commencer la construction des configurations en imposant aux différentes populations d'être entières de manière à respecter le principe d'exclusion de Pauli. Le calcul de l'énergie moyenne de chaque configuration est effectué avec les états à un électron de l'Atome Moyen. C'est la version la plus simple de l'approximation des configurations détaillées (DCA : Detailed Configuration Accounting). La méthode est basée sur l'hypothèse que les nombres d'occupation des configurations les plus probables du plasma sont proches de ceux de la configuration de l'Atome Moyen. Pour construire ces configurations, on remplace les populations fractionnaires de l'Atome Moyen par des populations entières (les nombres entiers les plus proches). On construit ensuite d'autres configurations en redistribuant successivement les électrons liés dans les sous-couches de l'ion.

Pour illustrer cela considérons, par exemple, le cas où les résultats de l'Atome Moyen sont ceux présentés dans la table 2.1 :

| Orbitale | 1s | 2s | 2p | 3s | 3p | 3d | 4s | 4p | 4d | ... |
|--------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------------|
| Occupation moyenne | 1.98 | 1.02 | 5.89 | 1.71 | 2.88 | 3.12 | 0.14 | 0.11 | 0.07 | ≈ 0 |

TAB. 2.1 – Exemple de résultat de l'Atome Moyen

En arrondissant aux entiers les plus proches, on obtient que la configuration la plus probable est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3 3d^3 4s^0 4p^0 4d^0$. Le fait que la population de 1s, qui est une sous-couche pro-

fonde, soit 1.98 signifie que pratiquement toutes les configurations du plasma ont leur orbitale $1s$ pleine, une si faible variation de population de cette sous-couche ayant un impact faible. En revanche, pour la sous-couche $2p$, qui a une population de 5.89, il faut considérer d'autres populations pour $2p$ que la population égale à 6 (*i.e* d'autres configurations dans le plasma), une telle variation sur la population de cette sous-couche ayant un impact considérable.

L'énergie moyenne d'une configuration dans l'approximation Hartree-Fock peut être formulée sous la forme :

$$E_{config} = \sum_{nl} P_{nl} K_{nl} + \frac{1}{2} \sum_{nl} P_{nl} (P_{nl} - 1) E_{nl,nl} + \frac{1}{2} \sum_{nl \neq n'l'} P_{nl} P_{n'l'} E_{nl,n'l'} + E_{libres} \quad (2.40)$$

Le premier terme représente l'énergie mono-électronique K_{nl} associée à l'énergie cinétique et à l'attraction coulombienne d'un électron de la sous-couche nl . Les deux termes suivants décrivent l'interaction électrostatique $E_{nl,n'l'}$ entre deux électrons, que ceux-ci appartiennent à la même sous-couche ou non. Enfin, le dernier terme E_{libres} représente l'énergie d'interaction entre électrons liés et électrons libres ainsi que l'énergie d'interaction des électrons libres entre eux. Dans notre simple version de l'approche DCA, K_{nl} et $E_{nl,n'l'}$ sont calculées une fois pour toutes en utilisant les fonctions d'onde de la configuration moyenne. L'approximation qui permet ensuite de calculer la section efficace de photo-absorption du plasma consiste à reconstruire toutes les espèces d'atomes réels qui peuvent exister dans le plasma et à calculer leurs propriétés (énergie totale, section efficace de photo-absorption, ...) en admettant que ces intégrales ne dépendent pas de l'état de l'ion, défini uniquement par la population de chaque sous-couche nl . Cette approche s'étend sans difficulté de principe au cas relativiste. La probabilité de chaque configuration est donc l'exponentielle d'une forme quadratique des populations. La difficulté qui en résulte est principalement liée au traitement de cette probabilité "corrélée" qui ne se factorise pas sous-couche par sous-couche. Il est important de noter qu'il est possible d'effectuer un calcul auto-cohérent dans le cadre de l'approximation DCA.

L'abandon de l'approximation de la symétrie sphérique et de l'expression de l'énergie pondérée sur tous les nombres quantiques magnétiques fait apparaître les véritables états propres du Hamiltonien que nous appelons "micro-états". Pour les traiter correctement, il faudrait diagonaliser l'Hamiltonien atomique pour chaque configuration. Pour cela, il est indispensable de construire une base de fonctions propres adaptée au problème physique, selon l'importance du couplage spin-orbite. Pour les ions de faible numéro atomique Z , l'interaction électrostatique entre les électrons est beaucoup plus forte que l'interaction entre le spin de l'électron et son propre mouvement orbital. Un couplage s'opère entre le vecteur somme de tous les moments cinétiques orbitaux et le vecteur somme de tous les moments de spin électroniques. C'est le couplage de Russel-Saunders ou couplage "LS". Le Hamiltonien H dans lequel le terme de spin-orbite est omis commute avec les opérateurs \vec{L}^2 et \vec{S}^2 où \vec{L} et \vec{S} sont définis par $\vec{L} = \sum_{i=1}^N \vec{l}_i$ et $\vec{S} = \sum_{i=1}^N \vec{s}_i$. Les configurations sont dans ce cas composées de sous-couches nl .

Plus le numéro atomique Z de l'ion est élevé, et plus l'effet du couplage entre les moments cinétiques de spin et orbital prend de l'importance par rapport aux interactions électrostatiques entre les électrons. Cependant, la contribution de spin-orbite peut également être importante pour certaines transitions dans le cas d'éléments de faible numéro atomique. A la limite où le couplage spin-orbite est dominant, on utilise le couplage "jj". Les configurations sont alors définies par les occupations des sous-couches caractérisées par l'ensemble de nombres quantiques (n, l, j) . Notons qu'afin de bien décrire ces situations, il faut alors diagonaliser l'Hamiltonien, en

tenant compte d'une possible interaction de configuration entre deux configurations relativistes appartenant à la même configuration non relativiste.

Ces deux formes de couplage représentent des cas limites. Dans la majorité des cas, l'interaction de spin-orbite est du même ordre de grandeur que l'interaction coulombienne. On parle de couplage intermédiaire. Il faut diagonaliser l'Hamiltonien avec le terme de couplage spin-orbite.

Le nombre des micro-états peut être extrêmement grand. Le nombre de termes (transitions entre micro-états) peut par conséquent être également très grand. La diagonalisation est alors irréaliste pour des raisons pratiques.

2.9 Approche statistique des faisceaux de transitions

Afin de remédier à la prolifération des termes et des configurations, le seul recours consiste à utiliser des méthodes statistiques. Pour les termes, il s'agit de l'approche UTA (Unresolved Transition Arrays [9, 10, 15, 11]). Souvent, les nombreux termes (ou raies DTA : Detailed Term Accounting) subissent les différents mécanismes d'élargissement spectral et forment des "bandes" caractéristiques de la paire de configurations impliquant ces transitions. Il est donc possible de se limiter à étudier les propriétés d'enveloppe de ces raies. La répartition statistique des raies DTA a été étudiée par Bauche, Bauche-Arnoult et Klapisch [13]. Un UTA est associé à un faisceau de transitions entre deux configurations de sous-couches nl , et représente la distribution statistique de ces raies. Chaque paire de configurations impliquée dans une transition optique génère un UTA qui est caractérisé par les moments successifs μ_n de la distribution, déterminés par la relation :

$$\mu_n = \frac{\sum_{s \in \alpha, t \in \beta} g_s f_{s \rightarrow t} (\epsilon_t - \epsilon_s)^n}{\sum_{s \in \alpha, t \in \beta} g_s f_{s \rightarrow t}} \quad (2.41)$$

Dans cette expression, les indices s et t parcourent les micro-états des configurations α et β respectivement, l'énergie des micro-états est notée ϵ_s et ϵ_t et leur dégénérescence g_s et g_t . Le poids statistique de chaque raie est le produit de la dégénérescence du terme s de la configuration initiale α , par la force d'oscillateur $f_{s \rightarrow t}$ de la transition $s \rightarrow t$ considérée (normalisée à un). En ne prenant en compte que les deux premiers moments de la distribution, on obtient une distribution gaussienne dont le centre de gravité $E_{\alpha \rightarrow \beta}$ et la variance $\sigma_{\alpha \rightarrow \beta}^2$ sont définis par :

$$E_{\alpha \rightarrow \beta} = \mu_1 \quad (2.42)$$

et

$$\sigma_{\alpha \rightarrow \beta}^2 = \mu_2 - (\mu_1)^2 \quad (2.43)$$

Les μ_n ont été calculés analytiquement pour $n = 1$ et 2 par les auteurs [9, 13, 10, 14, 15, 11] pour différents faisceaux de transition, en fonction d'intégrales de Slater [90, 31] et de spin-orbite, à partir de certaines hypothèses. Notamment, les effets du mélange de configurations et les effets relativistes sur les intégrales radiales sont négligés. Enfin, l'interaction de spin-orbite est considérée comme étant du même ordre de grandeur que l'interaction électrostatique.

L'approximation UTA est donc bien adaptée pour traiter les milieux d'éléments de Z faible et/ou modéré, et se trouvant à l'équilibre thermodynamique, ou encore lorsque l'ETL est assuré à l'intérieur de la configuration donnant naissance à l'UTA (l'ETL est alors qualifié de partiel).

Pour les matériaux de Z élevé, pour lesquels l'interaction de spin-orbite est plus grande que l'interaction électrostatique, il se produit un éclatement du faisceau de transition en deux ou trois groupes (le dernier étant généralement très faible), appelés SOSA (Spin Orbit Split Array), faisceaux de transition entre configurations de sous-couches nlj . Les deux moments définis dans l'équation 2.41 sont donc calculés séparément pour chaque sous-faisceau [12].

La méthode des UTA et des SOSA constitue un outil puissant pour inclure l'effet statistique des termes dans un spectre d'opacité ou d'émissivité, sans avoir besoin de diagonaliser la matrice Hamiltonienne. Pour cela, on utilise la distribution statistique des transitions entre micro-états pour élargir les raies obtenues dans le cadre de l'approximation DCA.

Pour ce qui est du traitement statistique des configurations, la méthode STA (Super Transition Arrays, Bar-Shalom *et al* [7]), récemment développée, consiste à regrouper le nombre (considérable) de configurations électroniques des ions du plasma en quelques centaines ou milliers de supraconfigurations. Cette méthode est exposée dans le chapitre suivant.

Chapitre 3

Approche auto-cohérente de la thermodynamique des plasmas denses dans l'approximation des supraconfigurations

3.1 Approximation des supraconfigurations

3.1.1 Notions de supracouche et de supraconfiguration

L'approximation des supraconfigurations a été introduite par Bar Shalom *et al* dans leur méthode STA (Super Transition Arrays) de calcul de section efficace de photo-absorption [7]. Une supraconfiguration est composée de supracouches qui sont des ensembles de sous-couches proches en énergie (comparativement à $k_B T$). Par exemple

$$\Xi_1 = (1s2s2p)^{10}(3s)^2(3p3d)^6(4s4p4d....)^1$$

et

$$\Xi_2 = (1s2s2p)^{10}(3s)^2(3p)^5(3d)^1(4s4p4d....)^1$$

sont deux supraconfigurations qui sont composées respectivement de quatre et cinq supracouches. On peut remarquer que Ξ_1 contient plus de configurations que Ξ_2 car :

$$(3p3d)^6 = (3p)^6(3d)^0 \cup (3p)^5(3d)^1 \cup (3p)^4(3d)^2 \cup$$

L'approximation des supraconfigurations a de nombreux avantages : une supraconfiguration peut contenir un grand nombre de configurations et a des nombres d'occupation entiers, ce qui permet de traiter les termes d'échange correctement. La méthode peut être utilisée de manière itérative, puisqu'il est toujours possible d'affiner la division en supracouches de manière à obtenir la précision souhaitée en vue de l'analyse d'un spectre.

De cette manière, il est possible d'obtenir toutes les situations intermédiaires entre l'Atome Moyen qui peut être considéré comme un mélange statistique de supraconfigurations à une seule supracouche avec toutes les populations possibles et le modèle des configurations détaillées où chaque supracouche est en fait une sous-couche.

3.1.2 Présentation de la méthode du calcul auto-cohérent d'une supraconfiguration

L'approche de la méthode des supraconfigurations fondée sur la fonctionnelle de la densité a été décrite dans la littérature [21]. La méthode commence par un calcul autocohérent du modèle de l'Atome Moyen qui détermine, pour une température et une densité données, une configuration moyenne avec des nombres d'occupation fractionnaires, ainsi que la charge moyenne des ions dans le plasma. Sur la base de ces résultats les supracouches peuvent être définies et un ensemble de supraconfigurations peut être généré par redistribution des électrons liés dans les différentes supracouches. En utilisant les énergies et fonctions d'onde propres de l'Atome Moyen, le programme détermine les probabilités préliminaires des supraconfigurations proposées et retient la plus probable. Dans ce calcul préliminaire, la probabilité de chaque supraconfiguration est estimée en utilisant une expression de l'énergie libre définie au *paragraphe 3.1.4*.

La densité d'électrons liés d'une supraconfiguration Ξ est la somme des densités d'électrons liés des supracouches qui la composent :

$$n_{liés}^{\Xi}(r) = \sum_{\sigma \in \Xi} n_{liés}^{\sigma}(r) \quad (3.1)$$

où σ représente une supracouche de Ξ . La densité d'électrons liés de la supracouche σ est définie par :

$$n_{liés}^{\sigma}(r) = \sum_{k \in \sigma} g_k f_k |\psi_k(\vec{r})|^2 \quad (3.2)$$

$g_k = 2(2l_k + 1)$ est la dégénérescence du niveau k et f_k est le facteur :

$$f_k = \frac{1}{\exp[\frac{\epsilon_k - \mu_{\sigma}}{k_B T}] + 1} \quad (3.3)$$

$\psi_k(\vec{r})$ vérifie l'équation de Schrödinger :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_k(\vec{r}) - eV(r) \psi_k(\vec{r}) = \epsilon_k \psi_k(\vec{r}) \quad (3.4)$$

où le potentiel $V(r)$ est défini par :

$$V(r) = \frac{Ze}{r} + V_{liés}(r) + V_{libres}(r) + V_{xc}(r) \quad (3.5)$$

avec

$$V_{liés}(r) = -e \int \frac{n_{liés}^{\Xi}(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (3.6)$$

le potentiel dû aux électrons liés et

$$V_{libres}(r) = -e \int \frac{n_{libres}^{\Xi}(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (3.7)$$

le potentiel créé par les électrons libres. Le potentiel d'échange-corrélation est traité dans le cadre de l'approximation de la densité locale par les formules proposées par Iyetomi et Ichimaru [53] (voir *annexe D*) et dépend de la densité électronique totale de la supraconfiguration. Une

telle approche dépasse le domaine d'applicabilité de la théorie de la fonctionnelle de la densité puisqu'en principe une supraconfiguration n'est pas à l'équilibre thermodynamique.

Le nombre total d'électrons liés s'écrit :

$$N_{liés} = \sum_{\sigma \in \Xi} \sum_{k \in \sigma} g_k f_k \int_{|\vec{r}| < r_{ws}} d\vec{r} |\psi_k(\vec{r})|^2 \quad (3.8)$$

Comme dans le modèle de l'Atome Moyen on traite pour chaque supraconfiguration l'écrantage dû aux électrons libres dans le cadre du modèle Thomas-Fermi. Rappelons l'expression de la densité dans ce modèle :

$$n_{libres}^{\Xi}(r) = \frac{2}{h^3} \int_{\epsilon > 0} d\vec{p} [\exp[\beta(\frac{p^2}{2m} - eV(r) - \mu_{\Xi})] + 1]^{-1} \quad (3.9)$$

Le nombre d'électrons libres N_{libres} de la supraconfiguration Ξ est donc obtenu par intégration de cette densité Thomas-Fermi, où l'intégrale dans l'espace des impulsions tient compte du fait que les électrons libres ont une énergie positive :

$$N_{libres} = \int_{|\vec{r}| < r_{ws}} d\vec{r} n_{libres}(r) = \int_{|\vec{r}| < r_{ws}} d\vec{r} \frac{2}{h^3} \int_{\epsilon > 0} d\vec{p} [\exp[\beta(\frac{p^2}{2m} - eV(r) - \mu_{\Xi})] + 1]^{-1} \quad (3.10)$$

Conformément à la définition des supracouches, nous imposons :

$$2 \sum_{k \in \sigma} (2l_k + 1) f_k = \sum_{k \in \sigma} 2(2l_k + 1) \frac{1}{1 + \exp(\beta(\epsilon_k - \mu_{\sigma}))} = Q_{\sigma} \quad (3.11)$$

où σ représente une supracouche (Q_{σ} sa charge) et k une sous-couche appartenant à σ . La condition de neutralité s'écrit :

$$N_{liés} + N_{libres} = Z \quad (3.12)$$

où Z est le numéro atomique ou nombre de charge du noyau.

Ensuite, chaque supraconfiguration est calculée de manière auto-cohérente. Les potentiels chimiques μ_{σ} sont déterminés par l'équation donnant la charge (équation 3.11) de la supracouche à laquelle ils sont associés. μ_{Ξ} est déterminé par la conservation de la charge totale (équation 3.12). Connaissant la densité électronique, on peut alors calculer par itération le potentiel à l'aide des équations 3.5, 3.6 et 3.7.

Ce calcul auto-cohérent permet d'obtenir pour chaque supraconfiguration la base d'états quantiques à un électron qui nous permet de calculer les quantités pertinentes à plusieurs électrons. C'est la qualité de cette base qui nous permet d'obtenir des spectres de photo-absorption réalistes en utilisant l'approximation des supraconfigurations.

3.1.3 Exemple

Considérons le cas du plasma de nickel à la densité de $0.1g/cm^3$ et la température de $100eV$. Les résultats du calcul de l'Atome Moyen sont donnés dans la table 3.1.

| sous-couche | énergie (<i>u.a.</i>) | population |
|-------------|-------------------------|------------|
| 1 <i>s</i> | −319.1 | 2.00 |
| 2 <i>s</i> | −52.8 | 1.99 |
| 2 <i>p</i> | −47.9 | 5.99 |
| 3 <i>s</i> | −17.2 | 0.40 |
| 3 <i>p</i> | −15.7 | 0.86 |
| 3 <i>d</i> | −13.6 | 0.87 |
| 4 <i>s</i> | −7.5 | 0.03 |
| 4 <i>p</i> | −6.9 | 0.09 |
| 4 <i>d</i> | −6.1 | 0.12 |
| 4 <i>f</i> | −5.6 | 0.15 |
| 5 <i>s</i> | −3.7 | 0.01 |
| 5 <i>p</i> | −3.4 | 0.03 |
| 5 <i>d</i> | −3.0 | 0.05 |

TAB. 3.1 – Résultats du calcul de l’Atome Moyen : pour chaque sous-couche sont figurées l’énergie (en unités atomiques) et la population électronique moyenne

Ces résultats nous permettent de regrouper entre elles les sous-couches dont les énergies diffèrent d’au plus $k_B T$, c’est-à-dire dans le cas présent de $3.67 u.a.$. Les trois premières sous-couches sont quasiment pleines. Un critère consiste à considérer que si la population d’une sous-couche est très proche de sa dégénérescence (selon un rapport que l’on se fixe), on peut la considérer comme pleine. Cela concerne les couches de “cœur” (les plus basses en énergie). Un critère supplémentaire consiste à imposer que si une sous-couche a une population suffisamment petite (par rapport à un nombre que l’on peut choisir), elle n’est pas séparée de la sous-couche qui lui est la plus proche en énergie, même si la différence de leurs énergies est supérieure à $k_B T$. Ce dernier critère concerne les couches les plus externes, qui sont très peu peuplées, ce qui explique qu’on ne les sépare pas. Cela permet de se limiter à trois supracouches :

$$\sigma_1 = (1s2s2p), \quad \sigma_2 = (3s3p3d) \quad \text{et} \quad \sigma_3 = (4s4p4d4f5s5p5d).$$

Ensuite, il s’agit de répartir les électrons dans les supracouches. La première supracouche σ_1 sera toujours complètement remplie. Par contre, les populations fractionnaires de $3s$, $3p$ et $3d$ étant de 0.40, 0.86 et 0.87, il faudra prendre en compte plusieurs populations possibles pour ces sous-couches (et pas seulement l’entier le plus proche), ainsi que pour la supracouche qui les contient. Les critères choisis pour la détermination des populations possibles de ces supracouches permettent de construire un certain nombre de supraconfigurations (les 25 premières sont énumérées dans la table 3.2). La sélection consiste à calculer les probabilités préliminaires des supraconfigurations, calculées à partir de l’expression de l’énergie issue du calcul de l’Atome Moyen, sans les termes d’interaction. Ne sont alors retenues que les supraconfigurations dont la probabilité est supérieure à une certaine valeur que l’on se fixe, en fonction de la représentativité et de la précision désirée.

| Supraconfiguration | charge |
|--|--------|
| $\Xi_1 = (\sigma_1)^{10}(\sigma_2)^2(\sigma_3)^0$ | 16+ |
| $\Xi_2 = (\sigma_1)^{10}(\sigma_2)^1(\sigma_3)^0$ | 17+ |
| $\Xi_3 = (\sigma_1)^{10}(\sigma_2)^3(\sigma_3)^0$ | 15+ |
| $\Xi_4 = (\sigma_1)^{10}(\sigma_2)^2(\sigma_3)^1$ | 15+ |
| $\Xi_5 = (\sigma_1)^{10}(\sigma_2)^1(\sigma_3)^1$ | 16+ |
| $\Xi_6 = (\sigma_1)^{10}(\sigma_2)^3(\sigma_3)^1$ | 14+ |
| $\Xi_7 = (\sigma_1)^{10}(\sigma_2)^4(\sigma_3)^0$ | 14+ |
| $\Xi_8 = (\sigma_1)^{10}(\sigma_2)^0(\sigma_3)^0$ | 18+ |
| $\Xi_9 = (\sigma_1)^{10}(\sigma_2)^4(\sigma_3)^1$ | 13+ |
| $\Xi_{10} = (\sigma_1)^{10}(\sigma_2)^0(\sigma_3)^1$ | 17+ |
| $\Xi_{11} = (\sigma_1)^{10}(\sigma_2)^2(\sigma_3)^2$ | 14+ |
| $\Xi_{12} = (\sigma_1)^{10}(\sigma_2)^1(\sigma_3)^2$ | 15+ |
| $\Xi_{13} = (\sigma_1)^{10}(\sigma_2)^3(\sigma_3)^2$ | 13+ |
| $\Xi_{14} = (\sigma_1)^{10}(\sigma_2)^5(\sigma_3)^0$ | 13+ |
| $\Xi_{15} = (\sigma_1)^{10}(\sigma_2)^5(\sigma_3)^1$ | 12+ |
| $\Xi_{16} = (\sigma_1)^{10}(\sigma_2)^4(\sigma_3)^2$ | 12+ |
| $\Xi_{17} = (\sigma_1)^{10}(\sigma_2)^0(\sigma_3)^2$ | 16+ |
| $\Xi_{18} = (\sigma_1)^{10}(\sigma_2)^2(\sigma_3)^3$ | 13+ |
| $\Xi_{19} = (\sigma_1)^{10}(\sigma_2)^1(\sigma_3)^3$ | 14+ |
| $\Xi_{20} = (\sigma_1)^{10}(\sigma_2)^6(\sigma_3)^0$ | 12+ |
| $\Xi_{21} = (\sigma_1)^{10}(\sigma_2)^3(\sigma_3)^3$ | 12+ |
| $\Xi_{22} = (\sigma_1)^{10}(\sigma_2)^5(\sigma_3)^2$ | 11+ |
| $\Xi_{23} = (\sigma_1)^{10}(\sigma_2)^6(\sigma_3)^1$ | 11+ |
| $\Xi_{24} = (\sigma_1)^{10}(\sigma_2)^4(\sigma_3)^3$ | 11+ |
| $\Xi_{25} = (\sigma_1)^{10}(\sigma_2)^0(\sigma_3)^3$ | 15+ |
| ... | ... |

TAB. 3.2 – Liste des 25 premières supraconfigurations calculées et de leur charge

La supraconfiguration Ξ_{23} par exemple est peu probable : cela est dû au fait que la supracouche σ_2 contient 6 électrons et que les résultats du calcul de l'Atome Moyen indiquent que les populations moyennes (fractionnaires) de $3s$, $3p$ et $3d$ composant la supracouche σ_2 sont de 0.40, 0.86 et 0.87, leur somme étant égale à 2.13. La somme des populations fractionnaires moyennes des sous-couches composant la supracouche σ_3 est de 0.48. Les supraconfigurations les plus probables sont donc, avant le calcul auto-cohérent, celles dont la supracouche σ_2 contient deux électrons et la supracouche σ_3 zéro ou un électron.

Les valeurs relatives des probabilités à l'issue du calcul auto-cohérent peuvent être différentes. Ces probabilités boltzmanniennes sont calculées à partir de l'expression de l'énergie exposés au *sous-chapitre 3.1.5*.

3.1.4 Nombre de configurations d'une supraconfiguration

Il est intéressant de calculer le nombre de configurations contenues dans une supraconfiguration donnée. Considérons une supracouche composée de r sous-couches et contenant N

électrons. Cherchons tout d'abord le nombre exact de manières de placer N électrons dans r niveaux d'énergie de dégénérescences respectives q_1, q_2, \dots, q_{r-1} et q_r . Appelons $C(r, N)$ ce nombre.

1^{er} cas : si q_r est plus grand que N , il y a $(N + 1)$ manières de remplir la r^{ieme} sous-couche, parce qu'il est possible d'y placer i électrons, i variant de 0 à N .

2nd cas : si q_r est plus petit que N , il y a $(q_r + 1)$ manières de remplir la r^{ieme} sous-couche, parce qu'il est possible d'y placer i électrons, i variant de 0 à q_r .

Dans les deux cas, pour chaque valeur de i , on doit maintenant distribuer $(N - i)$ électrons dans les $(r - 1)$ sous-couches restantes.

Si q_r est plus grand que N , le nombre de configurations contenues dans une supraconfiguration de r supracouches et N électrons est donné par :

$$C(r, N) = \sum_{i=0}^N C(r-1, N-i)$$

et si q_r est plus petit que N par :

$$C(r, N) = \sum_{i=0}^{q_r} C(r-1, N-i)$$

Les formules de récurrence ci-dessus sont très faciles à mettre en oeuvre numériquement et permettent d'obtenir le résultat très rapidement.

Le nombre de configurations contenues dans une supraconfiguration de σ_{max} supracouches est :

$$N_{configurations} = \prod_{\sigma=1}^{\sigma_{max}} C(r_{\sigma}-1, N_{\sigma}-1)$$

Prenons comme exemples deux cas correspondant aux mesures effectuées par C. Chenais-Popovics *et al* [26, 27] et aux calculs effectués en vue de leur modélisation. Pour un plasma de nickel ($Z = 28$), à une température de $20eV$ et une densité de $0.0174g/cm^3$ avec 200 supraconfigurations, le nombre total de configurations est 23 256. Pour un plasma de samarium ($Z = 62$) à une température de $19.8eV$ et une densité de $0.003g/cm^3$ avec 150 supraconfigurations, le nombre total de configurations est 614 123.

3.1.5 Energie libre d'une supraconfiguration

L'énergie d'une configuration s'écrit sous la forme [20, 21] :

$$E_C = E_C^{(bb)} + E_C^{(bl+ll)} \quad (3.13)$$

où $E_C^{(bl+ll)}$ désigne la partie correspondant aux électrons libres et aux interactions entre électrons liés et électrons libres tandis que $E_C^{(bb)}$ est l'énergie correspondant aux interactions entre électrons liés. Nous pouvons utiliser pour la partie $E_C^{(bb)}$ la formule Hartree-Fock dans laquelle les interactions électroniques sont calculées comme moyennes sur toutes les valeurs des moments angulaires [31, 22] :

$$E_C = \sum_{r,s} [q_r^C \delta_{r,s} I_r + q_s^C (q_r^C - \delta_{r,s}) V_{sr}] + E_C^{(bl+ll)} \quad (3.14)$$

où r, s parcourent les sous-couches liées de la configuration C , q_r^C est la population (le nombre d'électrons liés) de la sous-couche r et $\delta_{r,s}$ le symbole de Kronecker. I_s et V_{rs} sont calculés en utilisant les états à un électron du calcul auto-cohérent de la supraconfiguration Ξ . Des expressions plus détaillées de I_s et V_{rs} sont données en *annexe A*. L'équation 3.14 peut être écrite sous la forme :

$$E_C = \sum_r q_r^C \epsilon_r + E_C^{(1)} + E_C^{(bl+ll)} = E_C^{(0)} + E_C^{(1)} + E_C^{(bl+ll)} \quad (3.15)$$

où $E_C^{(0)} = \sum_r q_r^C \epsilon_r$. Nous avons mis en évidence dans E_C le terme qui comprend la somme des valeurs propres à un électron lié, ϵ_r et le terme dû aux électrons libres $E_C^{(bl+ll)}$. Les termes restants seront désormais regroupés dans $E_C^{(1)}$.

L'approximation de la méthode des supraconfigurations consiste à remplacer $E_C^{(1)}$ dans l'équation 3.15 par la moyenne sur toutes les configurations C appartenant à la supraconfiguration Ξ que nous appelons $E_\Xi^{(1)}$. La formule 3.15 devient :

$$E_C = E_C^{(0)} + \langle E_C^{(1)} \rangle_\Xi + E_C^{(bl+ll)} = E_C^{(0)} + E_\Xi^{(1)} + E_C^{(bl+ll)} \quad (3.16)$$

$E_\Xi^{(1)}$ s'écrit :

$$E_\Xi^{(1)} = \langle E_C^{(1)} \rangle_\Xi = \frac{\sum_{C \in \Xi} \sum_{C_l \in C} \sum_{n \in C} \exp[-\beta E_C] E_C^{(1)}}{\sum_{C \in \Xi} \sum_{C_l \in C} \sum_{n \in C} \exp[-\beta E_C]} \quad (3.17)$$

n représente un état lié de la configuration C et C_l une configuration d'électrons libres (décrits par le modèle de Thomas-Fermi). Nous avons encore :

$$E_\Xi^{(1)} = \langle E_C^{(1)} \rangle_\Xi \approx \frac{\sum_{C \in \Xi} g_C \sum_{C_l \in C} \exp[-\beta \sum_r q_r^C \epsilon_r] E_C^{(1)}}{\sum_{C \in \Xi} g_C \sum_{C_l \in C} \exp[-\beta \sum_r q_r^C \epsilon_r]} \quad (3.18)$$

où $g_C = \prod_r \left(\frac{g_r}{q_r^C} \right)$ est la dégénérescence de la configuration C . g_r dénote la dégénérescence de la sous-couche r . Cet *ansatz* de la méthode des supraconfigurations (équation 3.16) a été proposé par Bar-Shalom *et al* [7, 8] et l'approximation consistant à l'utiliser n'est appliquée que dans le facteur de Boltzmann. Remarquons cependant que l'énergie $\langle E_C^{(1)} \rangle_\Xi$, que nous introduisons dans l'équation ?? dépend de la température, ce qui n'est pas le cas de l'approximation de $\langle E_C^{(1)} \rangle_\Xi$ proposée dans [7, 8].

Nous pouvons finalement écrire l'expression de l'énergie libre d'une supraconfiguration Ξ [22] :

$$F_\Xi = -k_B T \ln[U_\Xi] - T S_\Xi^{(ll)} + F_{\Xi, xc}^{(bl+ll)} \quad (3.19)$$

avec

$$U_\Xi = \sum_{C \in \Xi} g_C \exp[-\beta E_C] \quad (3.20)$$

Le deuxième terme contient $S_\Xi^{(ll)}$, l'entropie du gaz d'électrons libres (calculée à l'approximation Thomas-Fermi), et le dernier terme correspond à l'énergie libre d'échange-corrélation

calculée à l'approximation LDA selon les formules d'Iyetomi et Ichimaru [53] (voir *annexe D*) comme une fonction de la densité de la supraconfiguration :

$$F_{\Xi,xc}^{(bl+ll)} = F_{\Xi,xc}^{(total)}(n) - F_{\Xi,xc}^{(bb)}(n_{liés}) \quad (3.21)$$

La soustraction de l'énergie libre d'échange-corrélation due aux électrons liés vient du fait que les termes Hartree-Fock d'interaction et d'échange sont déjà pris en compte dans U_{Ξ} , appelée somme statistique de la supraconfiguration Ξ .

3.1.6 Calcul des sommes statistiques

La somme statistique de la supraconfiguration Ξ s'écrit comme le produit des sommes statistiques des supracouches qui la composent :

$$U_{\Xi} = \prod_{\sigma \in \Xi} U_{\sigma, Q_{\sigma}} \quad (3.22)$$

Relation de récurrence

$\binom{g}{q}$ est le coefficient du binôme de Newton défini de manière standard par :

$$\binom{g}{q} = \frac{g!}{q!(g-q)!} = C_g^q \quad (3.23)$$

Il est facile de montrer que :

$$\binom{g}{q} = \binom{g-1}{q} + \binom{g-1}{q-1} \quad (3.24)$$

La somme statistique de la supracouche σ de charge Q_{σ} (voir équation 3.11) est définie par :

$$U_{\sigma, Q_{\sigma}} = \sum_{q_1=0}^{g_1} \sum_{q_2=0}^{g_2} \dots \sum_{q_{s_{max}}=0}^{g_{s_{max}}} \prod_{s=1}^{s_{max}} C_{g_s}^{q_s} X_s^{q_s} \quad (3.25)$$

avec $X_s = \exp(-\beta \epsilon_s)$, s étant une sous-couche de dégénérescence g_s et de population q_s appartenant la supracouche σ contenant s_{max} sous-couches. La substitution de l'équation 3.24 dans la définition 3.25 permet d'écrire [7] :

$$U_{\sigma, Q_{\sigma}}(\vec{g}) = U_{\sigma, Q_{\sigma}}(g_s, X_s; s \in \sigma) = U_{\sigma, Q_{\sigma}}(\vec{g}^r) + X_r U_{\sigma, Q_{\sigma}-1}(\vec{g}^r) \quad (3.26)$$

où nous introduisons une nouvelle notation :

$$U_{\sigma, Q_{\sigma}}(\vec{g}^r) = U_{\sigma, Q_{\sigma}}(g_s - \delta_{r,s}, X_s; s \in \sigma) \quad (3.27)$$

L'application répétée de l'équation 3.27 permet d'obtenir :

$$U_{\sigma, Q_{\sigma}}(\vec{g}^r) = \sum_{n=0}^Q (-X_r)^n U_{\sigma, Q_{\sigma}-n}(\vec{g}) \quad (3.28)$$

avec $r \in \sigma$. Introduisons maintenant la fonction :

$$F(z) = \sum_{Q_\sigma} z^{Q_\sigma} U_{\sigma, Q_\sigma}(\vec{g}) = \prod_{s \in \sigma} (1 + zX_s)^{g_s} \quad (3.29)$$

où la somme s'étend sur toutes les valeurs possibles de la charge de la supracouche σ . Cela permet d'établir les formules suivantes pour U_{σ, Q_σ} :

$$U_{\sigma, Q_\sigma}(\vec{g}) = \frac{1}{Q_\sigma!} \frac{d^{Q_\sigma}}{dz^{Q_\sigma}} F(z) \Big|_{z=0} \quad (3.30)$$

$$U_{\sigma, Q_\sigma}(\vec{g}) = \frac{1}{Q_\sigma} \left[\frac{1}{(Q_\sigma - 1)!} \frac{d^{Q_\sigma - 1}}{dz^{Q_\sigma - 1}} \sum_{r \in \sigma} g_r X_r \prod_{s \in \sigma} (1 + zX_s)^{g_s - \delta_{r,s}} \right] \Big|_{z=0} \quad (3.31)$$

$$\begin{aligned} U_{\sigma, Q_\sigma}(\vec{g}) &= \frac{1}{Q_\sigma} \left[\frac{1}{(Q_\sigma - 1)!} \frac{d^{Q_\sigma - 1}}{dz^{Q_\sigma - 1}} \left(\sum_{r \in \sigma} g_r X_r \prod_{s \in \sigma} (1 + zX_s)^{g_s} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \sum_{r \in \sigma} \prod_{s \in \sigma} g_r X_r (1 + zX_s)^{g_s - \delta_{r,s}} \right) \right] \Big|_{z=0} \end{aligned} \quad (3.32)$$

L'identité

$$\frac{d^{Q_\sigma - 1}}{dz^{Q_\sigma - 1}} (f(z)z) \Big|_{z=0} = \left(\begin{matrix} g - 1 \\ q - 1 \end{matrix} \right) \frac{d^{Q_\sigma - 2}}{dz^{Q_\sigma - 2}} f(z) \Big|_{z=0} \quad (3.33)$$

permet d'aboutir à :

$$U_{\sigma, Q_\sigma}(\vec{g}) = \frac{1}{Q_\sigma} \left[\chi_1 U_{\sigma, Q_\sigma - 1}(\vec{g}) - \frac{1}{(Q_\sigma - 2)!} \frac{d^{Q_\sigma - 2}}{dz^{Q_\sigma - 2}} \sum_{r \in \sigma} \prod_{s \in \sigma} g_r X_r (1 + zX_s)^{g_s - \delta_{r,s}} \Big|_{z=0} \right] \quad (3.34)$$

avec $\chi_1 = \sum_{i \in \sigma} g_i X_i$. Enfin, l'application successive de cette procédure nous donne la relation de récurrence [7] :

$$U_{\sigma, Q_\sigma}(\vec{g}) = \frac{1}{Q_\sigma} \sum_{k=1}^{Q_\sigma} \chi_k U_{\sigma, Q_\sigma - k}(\vec{g}) \quad (3.35)$$

avec

$$\chi_k = - \sum_{i \in \sigma} g_i (-X_i)^k \quad (3.36)$$

Application au calcul du nombre de micro-états d'une supraconfiguration

Il est intéressant de calculer le nombre de micro-états contenus dans une supraconfiguration. Le nombre de micro-états d'électrons liés \overline{U}_Ξ d'une supraconfiguration est le produit des nombres de micro-états $\overline{U}_{\sigma, Q_\sigma}$ des supracouches contenues dans cette supraconfiguration.

$$\overline{U}_\Xi = \prod_{\sigma \in \Xi} \overline{U}_{\sigma, Q_\sigma} \quad (3.37)$$

où Ξ est une supraconfiguration et σ une supracouche de charge Q_σ . La barre de \overline{U} signifie qu'il s'agit des sommes statistiques comme celles définies dans l'équation 3.25 sans le facteur exponentiel. Le nombre de micro-états correspondant à la supracouche σ est donné par :

$$\overline{U}_{\sigma, Q_\sigma} = \sum_{q_1=0}^{g_1} \sum_{q_2=0}^{g_2} \dots \sum_{q_{smax}=0}^{g_{smax}} \prod_{s=1}^{smax} \binom{g_s}{q_s} \quad (3.38)$$

avec $q_1 + q_2 + \dots + q_{smax} = Q_\sigma$, q_i et g_i étant respectivement la population et la dégénérescence de la sous-couche i . Ce nombre peut être déterminé par récurrence (voir 3.35) :

$$\overline{U}_{\sigma, Q_\sigma} = - \frac{\sum_{i \in \sigma} g_i}{Q_\sigma} \cdot \left(\sum_{k=1}^{Q_\sigma} (-1)^k \overline{U}_{\sigma, Q_\sigma - k} \right) \quad (3.39)$$

En revenant à nos exemples, nous obtenons les nombres suivants : pour un plasma de nickel ($Z = 28$), à une température de $20eV$ et une densité de $0.0174g/cm^3$ avec 200 supraconfigurations, le nombre de micro-états correspondant est 7 523 971 100 ; pour un plasma de samarium ($Z = 62$) à une température de $19.8eV$ et une densité de $0.003g/cm^3$ avec 150 supraconfigurations, le nombre total de micro-états est 43 899 942 824 145.

L'approximation des supraconfigurations est une technique très puissante permettant de tenir compte, via le calcul de sommes statistiques, de nombres très élevés de configurations et de niveaux microscopiques (micro-états).

Comptage des électrons et comptage des trous

Lorsqu'une supracouche σ de dégénérescence G_σ contient Q_σ électrons, il est également possible de considérer qu'elle contient $G_\sigma - Q_\sigma$ "trous" [20, 22]. Lorsque la valeur de Q_σ approche celle de G_σ , le calcul des sommes statistiques en comptage d'électrons peut être sujet à des imprécisions numériques. Pour comprendre l'origine de cette imprécision numérique, il est plus simple de raisonner sur le cas où la supracouche σ en question est en fait une sous-couche s de dégénérescence g_s et contenant q_s électrons. Le calcul récurrent doit redonner dans ce cas le coefficient du binôme $\binom{g_s}{q_s}$, dont la valeur maximale est atteinte pour $q_s \approx \frac{g_s}{2}$. Tant que le coefficient du binôme croît en fonction de q_s , la précision est préservée, mais lorsque $q_s > \frac{g_s}{2}$, les relations de récurrence portant sur les sommes statistiques U_{σ, q_s} comprennent des soustractions de nombres très grands. Pour y remédier, écrivons la relation suivante :

$$U_{\sigma, Q_\sigma}(g_s, X_s; s \in \sigma) = U_{\sigma, G_\sigma - Q_\sigma}(g_s, \frac{1}{X_s}; s \in \sigma) \prod_{r \in \sigma} X_r^{g_r} \quad (3.40)$$

et introduisons la définition [20] :

$$U_{\sigma, Q_\sigma}^*(\vec{g}) = U_{\sigma, Q_\sigma}(g_s, X_s^*; s \in \sigma) = U_{\sigma, G_\sigma - Q_\sigma}(g_s, \frac{1}{X_s^*}; s \in \sigma) \quad (3.41)$$

où $X_s^* = \frac{1}{X_s}$ et $Q_\sigma^* = G_\sigma - Q_\sigma$. Les relations de récurrence s'appliquent également à U_{σ, Q_σ}^* avec le remplacement de X_s par X_s^* . Ainsi, pour des raisons de précision numérique, il est plus judicieux de calculer les sommes statistiques sur les électrons si le nombre d'électrons d'une supracouche ne dépasse pas la moitié de la dégénérescence de cette supracouche. Sinon, on calcule les sommes sur les trous.

3.1.7 Formules explicites permettant le calcul de l'énergie d'une supraconfiguration

Une partie des formules a été publiée dans [20, 22]. Le comptage des trous a été proposé dans [20]. Présentons ici comme illustration les formules pour l'énergie moyenne $E_{\Xi}^{(1)}$. Commençons par décomposer $E_{\Xi}^{(1)}$ en deux parties :

$$E_{\Xi}^{(1)} = E_{\Xi}^{(A)} + E_{\Xi}^{(B)} \quad (3.42)$$

$E_{\Xi}^{(A)}$ ne dépend que des intégrales à un électron I_r .

$$E_{\Xi}^{(A)} = \sum_{\sigma \in \Xi} \langle E_{\sigma} \rangle_{\Xi}^{(A)} \quad (3.43)$$

Dans le cadre du comptage des électrons, $\langle E_{\sigma} \rangle_{\Xi}^{(A)}$ a pour expression :

$$\langle E_{\sigma} \rangle_{\Xi}^{(A)} = - \sum_{n=1}^{Q_{\sigma}} \sum_{r \in \sigma} (-X_r)^n I_r g_r \frac{U_{\sigma, Q_{\sigma}-n}(\vec{g})}{U_{\sigma, Q_{\sigma}}(\vec{g})} \quad (3.44)$$

et dans le cadre du comptage des trous :

$$\langle E_{\sigma} \rangle_{\Xi}^{(A)} = \sum_{r \in \sigma} I_r g_r + \sum_{n=1}^{Q_{\sigma}^*} \sum_{r \in \sigma} (-X_r)^n I_r g_r \frac{U_{\sigma, Q_{\sigma}-n}^*(\vec{g})}{U_{\sigma, Q_{\sigma}}^*(\vec{g})} \quad (3.45)$$

$E_{\Xi}^{(B)}$ comprend les intégrales à deux électrons V_{rs} et se décompose en deux parties :

$$E_{\Xi}^{(B)} = E_{\Xi}^{(B,1)} + E_{\Xi}^{(B,2)} \quad (3.46)$$

$E_{\Xi}^{(B,1)}$ s'exprime comme somme des contributions de toutes les supracouches :

$$E_{\Xi}^{(B,1)} = \sum_{\sigma \in \Xi} E_{\sigma}^{(B,1)} \quad (3.47)$$

Dans le cadre du comptage des électrons, $E_{\sigma}^{(B,1)}$ peut être mise sous la forme [22] :

$$E_{\sigma}^{(B,1)} = \sum_{n=2}^{Q_{\sigma}} \sum_{m=1}^{n-1} \sum_{r \in \sigma, s \in \sigma} g_r (g_s - \delta_{r,s}) (-X_r)^{n-m} (-X_s)^m V_{rs} \frac{U_{\sigma, Q_{\sigma}-n}(\vec{g})}{U_{\sigma, Q_{\sigma}}(\vec{g})} \quad (3.48)$$

et dans le cadre du comptage des trous [22] :

$$E_{\sigma}^{(B,1)} = \sum_{n=0}^{Q_{\sigma}^*} \sum_{m=0}^{n-1} \sum_{r \in \sigma, s \in \sigma} g_r (g_s - \delta_{r,s}) \left(-\frac{1}{X_r}\right)^{n-m} \left(-\frac{1}{X_s}\right)^m V_{rs} \frac{U_{\sigma, Q_{\sigma}-n}^*(\vec{g})}{U_{\sigma, Q_{\sigma}}^*(\vec{g})} \quad (3.49)$$

La deuxième partie correspond aux interactions des supracouches :

$$E_{\Xi}^{(B,2)} = \sum_{\sigma \in \Xi, \sigma' \in \Xi} (1 - \delta_{\sigma, \sigma'}) \langle E_{\sigma \sigma'} \rangle_{\Xi}^{(B,2)} \quad (3.50)$$

Dans cette dernière équation, il est possible de traiter les supracouches σ et σ' soit par comptage des électrons, soit par comptage des trous. Dans le cas où σ est traité par comptage des trous et σ' par comptage des électrons, $\langle E_{\sigma\sigma'} \rangle_{\Xi}^{(B,2)}$ a pour expression [22] :

$$\langle E_{\sigma\sigma'} \rangle_{\Xi}^{(B,2)} = (-1)^R \sum_{n=0}^{Q_{\sigma}^*} \frac{U_{\sigma, Q_{\sigma}^* - n}^*(\vec{g})}{U_{\sigma, Q_{\sigma}^*}^*(\vec{g})} \sum_{m=1}^{Q_{\sigma'}^*} \frac{U_{\sigma', Q_{\sigma'}^* - m}(\vec{g})}{U_{\sigma', Q_{\sigma'}^*}(\vec{g})} \sum_{r \in \sigma, s \in \sigma'} g_r g_s V_{rs} \left(-\frac{1}{X_r}\right)^n (-X_s)^m \quad (3.51)$$

$R = 0$ si σ et σ' sont traités de la même manière (toutes deux par comptage des électrons ou toutes deux par comptage des trous) et $R = 1$ si σ et σ' sont traités différemment (l'une par comptage des électrons et l'autre par comptage des trous).

3.1.8 Partie lié-libre de l'énergie libre d'une supraconfiguration

D'une certaine manière, les sommes statistiques des configurations d'électrons libres sont effectuées dans le cadre de la théorie Thomas-Fermi. Nous remplaçons en effet la moyenne de toutes les configurations d'électrons libres dans ?? par le facteur statistique $\exp[-\beta(F_{\Xi}^{(bl+ll)})]$, où $F_{\Xi}^{(bl+ll)}$ est l'énergie libre provenant des électrons du continuum dans la supraconfiguration Ξ . Cette énergie libre a pour expression [21] :

$$\begin{aligned} F_{\Xi}^{(bl+ll)} &= \int \left(\frac{Ze^2}{r} \right) n_{libres}^{\Xi}(r) d\vec{r} - \int eV_{liés}(r) n_{libres}^{\Xi}(r) d\vec{r} \\ &\quad - \frac{1}{2} \int eV_{libres}(r) n_{libres}^{\Xi}(r) d\vec{r} + K_{\Xi}^{(ll)} - TS_{\Xi}^{(ll)} + F_{\Xi,xc}^{(total)}(n) - F_{\Xi,xc}^{(bb)}(n_{liés}) \end{aligned} \quad (3.52)$$

avec

$$-\frac{1}{2} \int eV_{libres}(r) n_{libres}^{\Xi}(r) d\vec{r} = \frac{e^2}{2} \iint \frac{n_{libres}^{\Xi}(r') n_{libres}^{\Xi}(r)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (3.53)$$

n est la densité électronique totale, n_{libres} la densité de charge créée par les électrons libres et v_{libres} le potentiel coulombien qui en résulte; $v_{liés}$ est le potentiel coulombien dû aux électrons liés de la supraconfiguration. $K_{\Xi}^{(ll)}$ est l'énergie cinétique des électrons libres et $F_{\Xi,xc}^{(total)}(n) - F_{\Xi,xc}^{(bb)}(n_{liés})$ est l'énergie d'échange et de corrélation. n_{libres} et $S_{\Xi}^{(ll)}$ sont calculées à l'approximation Thomas-Fermi. L'énergie libre d'une supraconfiguration Ξ a pour expression (voir *annexe E* et [21]) :

$$\begin{aligned} F_{\Xi}^{(bl+ll)} &= \frac{8\pi\beta^{5/2}(2m)^{3/2}}{3h^3} \int d\vec{r} (\beta eV(r))^{3/2} [\ln(1 + \exp[\beta\mu_{\Xi}])] \\ &\quad - \frac{8\pi\beta^{5/2}(2m)^{3/2}}{3h^3} \int d\vec{r} I_{3/2}(y_0, \beta\mu_{\Xi} + y_0) + F_{\Xi,xc}^{(total)}(n) - F_{\Xi,xc}^{(bb)}(n_{liés}) + Z^* \mu_{\Xi} \\ &\quad - \frac{1}{2} \int eV_{libres}(r) n_{libres}^{\Xi}(r) d\vec{r} - \int eV_{xc}(r) n_{libres}^{\Xi}(r) d\vec{r} \end{aligned} \quad (3.54)$$

$V(r) = \frac{Ze}{r} + V_{liés}(r) + V_{libres}(r) + V_{xc}(r)$ étant le potentiel effectif total de la supraconfiguration, μ_{Ξ} le potentiel chimique des électrons libres, $y_0 = e\beta V(r)$ et $I_{3/2}(x_0, t) = \int_{x_0}^{\infty} \frac{x^{3/2}}{1 + \exp(x-t)} dx$.

3.1.9 Description statistique des moments du spectre d'absorption

Formules pour le calcul des moments

Comme nous l'avons vu dans le cas de l'approximation UTA (Unresolved Transition Arrays), une approche statistique des transitions lié-lié consiste en général à modéliser la section efficace correspondant à ces transitions par une série de fonctions gaussiennes caractérisées par les trois premiers moments de cette section efficace. Dans la méthode STA (Super Transition Arrays), il s'agit des trois premiers moments du spectre de toutes les transitions du type $\alpha \rightarrow \beta$ entre deux supraconfigurations. Pour une transition à un électron $\alpha \rightarrow \beta$, ces moments sont définis pour $i = 1, 2$ et 3 par [22] :

$$M_I^{\Xi\Xi',\alpha\rightarrow\beta} = \int d(\hbar\omega) (\hbar\omega)^I \frac{\sigma_{\alpha\rightarrow\beta}^{\Xi\Xi'}(\omega)}{\hbar\omega} \quad (3.55)$$

où $\sigma_{\alpha\rightarrow\beta}(\omega)$ est la section efficace d'absorption en fonction de la fréquence. Il est possible d'écrire :

$$\sigma_{\alpha\rightarrow\beta}^{\Xi\Xi'}(\omega) = \sum_{C \in \Xi, C' \in \Xi'} \sigma_{\alpha\rightarrow\beta}^{CC'}(\omega) \quad (3.56)$$

C et C' désignant les configurations initiale et finale. $\sigma_{\alpha\rightarrow\beta}^{CC'}(\omega)$ a pour expression :

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha\rightarrow\beta}^{CC'}(\omega) = & \frac{4\pi^2\omega e^2}{3c} \int d\vec{r} d\vec{r}' \int d(\hbar\omega') \sum_{n \in C, m \in C'(\alpha, \beta, C)} \langle n | \hat{P} \delta(\hbar\omega - \hbar\omega' + \hat{H}) \hat{n}(\vec{r}) \vec{r}' | m \rangle \times \\ & \langle m | \delta(\hbar\omega' - \hat{H}) \hat{n}(\vec{r}') \vec{r}' | n \rangle \end{aligned} \quad (3.57)$$

où \hat{n} est l'opérateur densité, \hat{H} l'opérateur Hamiltonien. La notation $C'(\alpha, \beta, C)$ signifie "C" obtenue à partir de C par $\alpha \rightarrow \beta$. \hat{P} l'opérateur défini par :

$$\hat{P} = \frac{\exp[-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})]}{\text{Tr}[\exp[-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})]]} \quad (3.58)$$

\hat{N} étant l'opérateur "nombre d'électrons" et μ le potentiel chimique.

Les expressions résultantes des moments

L'approximation principale pour le calcul des moments consiste à écrire l'opérateur \hat{P} sous la forme [22] :

$$\hat{P} | n \rangle = \frac{\exp[-\beta(E_{\Xi}^{(1)} + F_{\Xi}^{(bl+ll)} + E_C^{(0)})]}{U} | n \rangle \quad (3.59)$$

où la somme statistique U est définie par :

$$U = \sum_{\Xi} U_{\Xi} \quad (3.60)$$

avec

$$U_{\Xi} = \exp[-\beta(E_{\Xi}^{(1)} + F_{\Xi'}^{(bl+ll)})] \sum_{C \in \Xi} g_C \exp[-\beta E_C^{(0)}] \quad (3.61)$$

et $E_C^{(0)} = \sum_r q_r^C \epsilon_r$. L'approximation 3.59 joue un rôle très important car elle permet d'effectuer analytiquement le calcul des sommes statistiques. Considérons une supraconfiguration Ξ et une transition dipolaire électrique $\alpha \rightarrow \beta$ où α et β sont des sous-couches telles que $|D_{n_{\alpha}m_{\beta}}|^2 \neq 0$. La supraconfiguration Ξ' est déterminée à partir de la supraconfiguration Ξ grâce à la transition $\alpha \rightarrow \beta$. Les moments $M_I^{\Xi, \alpha \rightarrow \beta}$ s'écrivent [22] :

$$M_I^{\Xi, \alpha \rightarrow \beta} = \frac{4\pi e^2}{3c\hbar} \frac{1}{U} \exp[-\beta(E_{\Xi}^{(1)} + F_{\Xi'}^{(bl+ll)})] \bar{M}_I^{\Xi, \alpha \rightarrow \beta} \quad (3.62)$$

où $I = 0, 1, 2$. Nous obtenons pour le moment d'ordre zéro :

$$\bar{M}_0^{\Xi, \alpha \rightarrow \beta} = \sum_{C \in \Xi} \exp[-\beta E_C^{(0)}] g_C \frac{q_{\alpha}^C (g_{\beta} - q_{\beta}^C)}{g_{\alpha} g_{\beta}} | \langle \alpha || \vec{r} || \beta \rangle |^2 \quad (3.63)$$

Les moments d'ordre 1 et 2, quant à eux, font intervenir l'Hamiltonien. Nous pouvons introduire ses états propres dans les configurations initiale et finale, respectivement $|n_C\rangle$ et $|n_{C'}\rangle$. La configuration C' est déterminée à partir de la configuration C par la transition $\alpha \rightarrow \beta$. Les moments de l'équation 3.62 se présentent alors sous la forme :

$$\bar{M}_I^{\Xi, \alpha \rightarrow \beta} = \sum_{C \in \Xi} \exp[-\beta E_C^{(0)}] \sum_{n_C \in C, m_{C'} \in C'} (\langle m_{C'} | \hat{H} | m_{C'} \rangle - \langle n_C | \hat{H} | n_C \rangle)^I |D_{n_C m_{C'}}|^2 \quad (3.64)$$

pour $I = 1, 2$. D_{nm} est l'opérateur dipolaire :

$$D_{nm} = \int d\vec{r} \langle n | \hat{n}(\vec{r}) \vec{r} | m \rangle \quad (3.65)$$

Les moments d'ordre 1 et 2 pour les transitions entre deux configurations sont :

$$\mu_I^{C \rightarrow C'} = \frac{\sum_{n_C \in C, m_{C'} \in C'} [A(C, C')]^I |D_{n_C m_{C'}}|^2}{\zeta} \quad (3.66)$$

avec $A(C, C') = \langle m_{C'} | \hat{H} | m_{C'} \rangle - \langle n_C | \hat{H} | n_C \rangle$ et $\zeta = \sum_{n_C \in C, m_{C'} \in C'} |D_{n_C m_{C'}}|^2$. Bauche *et al* [9, 13, 10, 14, 11] ont proposé des formules analytiques pour le calcul de ces moments dans les cas du couplage intermédiaire et du couplage *jj* (voir *annexe B*).

Il est important de préciser que les expressions des moments $M_I^{\Xi, \alpha \rightarrow \beta}$ que nous avons présentées constituent seulement un point de départ pour établir les formules effectivement programmées. En pratique, ces moments peuvent être exprimés à l'aide des sommes statistiques des supracouches $U_{\sigma, n}(\vec{g}^{\alpha\beta})$ où n prend les valeurs de 0 à Q_{σ} [22].

3.1.10 Grandeurs thermodynamiques

Chaque supraconfiguration ayant un nombre entier d'électrons liés, il est possible de regrouper les supraconfigurations de même charge en "ions" et ainsi de calculer différentes quantités thermodynamiques pour chaque ion, moyennées sur les supraconfigurations, comme le potentiel chimique d'électrons libres de l'ion, ou sa pression. Il est important de noter que cette dernière quantité dépend principalement de la charge de la supraconfiguration.

3.2 Nouvelle approche thermodynamique

3.2.1 Traitement de l'écrantage

Les spectres de photo-absorption obtenus dans les expériences actuelles [26, 27, 28], utilisant des cibles chauffées radiativement, correspondent à des densités relativement faibles (environ $0.01g/cm^3$), c'est-à-dire à des conditions dans lesquelles les effets de densité ne sont pas très importants excepté dans l'élargissement des raies individuelles. Il semble que les effets de densité ou effets de plasma pourront se manifester davantage dans des expériences qui seront effectuées sur les grands lasers de la future génération.

A l'origine, la méthode des supraconfigurations a été introduite avec un traitement simplifié des effets de plasma. L'information concernant l'ionisation par pression des sous-couches était limitée à celle qui provient du modèle de l'Atome Moyen. L'écrantage des ions par les électrons libres n'était pas pris en compte et ainsi la neutralité globale du plasma n'était pas assurée. Une tentative d'incorporer les effets de densité dans l'approximation des supraconfigurations a été proposée simultanément à une nouvelle méthode Hartree-Fock thermique pour les électrons liés [20, 21] .

Dans l'approche LDA des effets de plasma, développée dans [21] et que nous allons appeler approche standard, chaque supraconfiguration a une pression électronique P différente, dépendant principalement de la charge de la supraconfiguration et d'une certaine manière de son potentiel auto-cohérent. Ainsi, au-delà de la sphère de Wigner-Seitz, chaque supraconfiguration a en principe une densité d'électrons libres différente. La même observation s'applique à d'autres quantités comme la pression. Une telle description ne prend pas en compte le fait que tous les ions se trouvent dans le même "bain" d'électrons libres. C'est pourquoi dans la nouvelle approche présentée dans ce travail de thèse l'écrantage dû aux électrons libres est pris en compte en imposant la même pression électronique pour chaque charge ionique.

3.2.2 Thermodynamique auto-cohérente des supraconfigurations

Il serait souhaitable, du point de vue de la cohérence de la méthode des supraconfigurations écrantées, de reformuler le modèle afin que l'environnement autour de chaque supraconfiguration soit le même. Une possibilité peut être d'exiger, d'une manière auto-cohérente, la même densité électronique autour de chaque supraconfiguration. Pourtant, il est connu que dans le cas des mélanges (plasmas composés de plusieurs éléments) à l'équilibre thermodynamique, c'est la pression électronique qui doit être égale entre les atomes [76, 84]. Novikov [77] a démontré cela pour des ions décrits dans l'approximation des configurations détaillées écrantées. Comme nous allons le démontrer ci-dessous, cela reste valable dans le cas des supraconfigurations. Dans notre approche, nous partons de l'hypothèse que l'énergie libre du plasma est additive et écrivons, en suivant la procédure de Mermin [71] l'énergie libre totale (pour un plasma décrit par M supraconfigurations indépendantes et indiscernables) sous la forme :

$$F(T, W_{\Xi}, \Omega_{\Xi}, \Xi = 1, \dots, M) = \sum_{\Xi=1}^M [W_{\Xi} F_{\Xi}(T, W_{\Xi}, \Omega_{\Xi}) + k_B T W_{\Xi} \ln(W_{\Xi})] \quad (3.67)$$

Le deuxième terme du membre de droite correspond à l'entropie de la distribution des supraconfigurations. La condition de normalisation des probabilités W_{Ξ} s'écrit :

$$\sum_{\Xi=1}^M W_{\Xi} = 1 \quad (3.68)$$

Le volume total occupé par les ions doit être égal au volume de Wigner-Seitz correspondant à la densité nominale du plasma :

$$\sum_{\Xi=1}^M W_{\Xi} \Omega_{\Xi} = \Omega \quad (3.69)$$

Introduisons deux multiplicateurs de Lagrange B et P , B étant associé à la condition de normalisation des probabilités 3.68 et P à la conservation du volume 3.69. Il faut ensuite rendre stationnaire la fonctionnelle :

$$\tilde{F}(T, W_{\Xi}, \Omega_{\Xi}, \Xi = 1, \dots, M) = F(T, W_{\Xi}, \Omega_{\Xi}, \Xi = 1, \dots, M) + P \left(\sum_{\Xi=1}^M W_{\Xi} \Omega_{\Xi} - \Omega \right) + B \left(\sum_{\Xi=1}^M W_{\Xi} - 1 \right) \quad (3.70)$$

à température T constante par rapport aux variables W_{Ξ} et Ω_{Ξ} qui sont considérées comme indépendantes, ce qui s'écrit :

$$\delta \tilde{F}(T, W_{\Xi}, \Omega_{\Xi}, \Xi = 1, \dots, M) = 0 \quad (3.71)$$

L'extrémalisation par rapport aux probabilités W_{Ξ} conduit à la relation suivante :

$$F_{\Xi} + k_B T \ln(W_{\Xi}) + P \Omega_{\Xi} + B + k_B T = 0 \quad (3.72)$$

et la variation par rapport aux volumes conduit à :

$$P = - \left. \frac{\partial F_{\Xi}}{\partial \Omega_{\Xi}} \right|_T \quad (3.73)$$

Cette dernière équation nous permet d'identifier le multiplicateur de Lagrange P comme étant la pression électronique. Cette pression est la même pour chaque supraconfiguration puisque 3.73 est valable quelle que soit Ξ , et ce résultat découle de la minimisation de l'énergie libre totale du plasma. D'autre part, l'équation 3.72 nous permet d'écrire :

$$k_B T \ln(W_{\Xi}) = -F_{\Xi} - P \Omega_{\Xi} - B - k_B T \quad (3.74)$$

qui nous donne l'expression de la probabilité de la supraconfiguration Ξ :

$$W_{\Xi} = \exp\left[-\frac{B}{k_B T} - 1\right] \exp\left[-\frac{F_{\Xi} + P \Omega_{\Xi}}{k_B T}\right] \quad (3.75)$$

soit :

$$W_{\Xi} = C \exp\left[-\frac{F_{\Xi} + P \Omega_{\Xi}}{k_B T}\right] \quad (3.76)$$

La constante de normalisation C s'obtient en écrivant que :

$$\sum_{\Xi=1}^M C \exp\left[-\frac{F_{\Xi} + P\Omega_{\Xi}}{k_B T}\right] = 1 \quad (3.77)$$

Sa valeur est donc :

$$C = \frac{1}{\sum_{\Xi=1}^M \exp\left[-\frac{F_{\Xi} + P\Omega_{\Xi}}{k_B T}\right]} \quad (3.78)$$

La détermination du multiplicateur de Lagrange B découle directement des équations ci-dessus. En effet nous connaissons la relation entre B et C d'après 3.75 :

$$C = \exp\left[-\frac{B}{k_B T} - 1\right] \quad (3.79)$$

L'égalité 3.78 permet alors d'obtenir :

$$B = -k_B T \left(1 + \ln\left[\sum_{\Xi=1}^M \exp\left[-\frac{F_{\Xi} + P\Omega_{\Xi}}{k_B T}\right]\right]\right) \quad (3.80)$$

L'expression 3.76 montre que la probabilité d'une supraconfiguration Ξ obéit à une loi de Boltzmann et que l'énergie intervenant dans le facteur exponentiel correspondant est $F_{\Xi} + P\Omega_{\Xi}$.

3.2.3 Difficultés d'une formulation variationnelle

Il y a plusieurs différences entre le formalisme présenté ici et le formalisme proposé par Novikov [77]. La plus importante est que dans notre cas les énergies libres des supraconfigurations sont déjà calculées en utilisant les densités électroniques et les fonctions d'onde résultant du calcul auto-cohérent (SCF : Self Consistent Field). Pour cette raison, la densité électronique est déterminée par la structure de la supraconfiguration et par le rayon de Wigner-Seitz. Dans l'approche de Novikov, l'énergie libre de chaque configuration dépend des fonctions d'onde des électrons liés ainsi que de la densité d'électrons libres.

Dans son approche, la procédure de minimisation de l'énergie libre devrait non seulement déterminer les conditions d'équilibre entre les supraconfigurations, mais également reproduire les équations du calcul auto-cohérent. Il semble cependant qu'il soit difficile voire impossible de formuler le problème variationnel pour un atome de taille finie confiné dans une sphère de Wigner-Seitz. Si tous les électrons sont traités par le modèle Thomas-Fermi par exemple, cette formulation variationnelle est possible. Mais si, comme c'est le cas dans l'approche de Novikov et dans la nôtre, ils sont décrits dans le cadre de la mécanique quantique, elle est impossible, du fait que les fonctions d'onde des électrons liés ne sont pas confinées dans la sphère de Wigner-Seitz. Une solution à ce problème pourrait provenir du modèle de l'atome dans un jellium¹.

3.3 Réalisation pratique de la méthode

3.3.1 Système d'équations

Nous avons vu (*sous-chapitre 3.1.10*) que toutes les supraconfigurations de même charge peuvent être regroupées en ions. Le fait de considérer ainsi des groupes de supraconfigurations

¹jellium : description du plasma dans laquelle les électrons libres forment un gaz homogène dans un environnement neutralisant chargé positivement et uniforme.

(ou ions) permet de diminuer le nombre d'objets à manipuler. Le nombre de ces "objets" est le nombre I d'ions présents dans le plasma.

Grandeurs thermodynamiques moyennes et probabilités d'existence des ions

La valeur d'une grandeur thermodynamique X d'un ion i s'écrit comme la moyenne de cette grandeur sur toutes les supraconfigurations de l'ion :

$$X(i) = \frac{\sum_{\Xi \in i} W_{\Xi} X(\Xi)}{\sum_{\Xi \in i} W_{\Xi}} \quad (3.81)$$

W_{Ξ} représente la probabilité de la supraconfiguration Ξ et $X(\Xi)$ la valeur de la grandeur thermodynamique X pour la supraconfiguration Ξ . La probabilité² d'un ion de charge i est définie par :

$$\tilde{W}_i = \frac{\sum_{\Xi \in i} W_{\Xi}}{\sum_{\Xi} W_{\Xi}} \quad (3.82)$$

Egalité des pressions électroniques

Initialement, toutes les supraconfigurations sont calculées en utilisant la même densité atomique, c'est-à-dire la densité nominale du plasma ρ_{tot} . Les supraconfigurations sont alors groupées en "ions" et la pression électronique est calculée pour chaque ion. La méthode de ce calcul est présentée plus loin (*paragraphe 3.3.5*). Ensuite, nous supposons que les ions peuvent avoir des densités partielles différentes. L'égalité de toutes les pressions électroniques se traduit par $(I - 1)$ équations non linéaires. Pour chaque $k \in [1, I - 1]$, cette égalité se traduit par :

$$P_k(\rho_k) = P_{k+1}(\rho_{k+1}) \quad (3.83)$$

où P_k et ρ_k représentent respectivement la pression électronique au bord et la densité des ions de charge Z_k . Rappelons que la dépendance de P_k en fonction de la densité ρ_k est non-linéaire et non-explicite. En effet la pression au bord, comme tous les paramètres d'une supraconfiguration, provient du calcul auto-cohérent.

Préservation de la densité ionique totale

Il faut assurer la préservation de la densité totale (ou du volume total) :

$$\sum_{k=1}^I \Omega_k = \Omega \quad (3.84)$$

où Ω_k est le volume occupé par les N_k ions de charge Z_k et Ω le volume total du plasma. En utilisant la relation $\Omega_k = N_k / \rho_k$ (N_k étant le nombre d'ions de charge Z_k) et $\Omega = N / \rho_{tot}$ ($N = \sum_{k=1}^I N_k$ étant le nombre total d'ions dans le plasma), la préservation de la densité totale ρ_{tot} s'écrit :

²La moyenne d'une grandeur X sur tout le plasma s'écrit $\bar{X} = \sum_{i=1}^I \tilde{W}_i X(i) = \sum_{i=1}^I \frac{\sum_{\Xi \in i} W_{\Xi} X(\Xi)}{\sum_{\Xi \in i} W_{\Xi}} \frac{\sum_{\Xi \in i} W_{\Xi}}{\sum_{\Xi} W_{\Xi}}$,
ou encore : $\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^I \sum_{\Xi \in i} W_{\Xi} X(\Xi)}{\sum_{\Xi} W_{\Xi}}$.

$$\sum_{k=1}^I \frac{N_k}{N} \frac{1}{\rho_k} = \frac{1}{\rho_{tot}} \quad (3.85)$$

ce qui donne :

$$\sum_{k=1}^I \frac{\tilde{W}_k}{\rho_k} = \frac{1}{\rho_{tot}} \quad (3.86)$$

où $\tilde{W}_k = N_k/N$ représente la fraction d'états de charge Z_k .

Cette équation constitue la $I^{ième}$ équation et "ferme" ainsi le système précédent des $(I - 1)$ équations non linéaires de variables $\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_I$.

3.3.2 Résolution du système vectoriel

Il est particulièrement commode d'écrire le système d'équations sous une forme vectorielle :

$$\vec{Y} = \begin{pmatrix} Y_1(\vec{\rho}) \\ Y_2(\vec{\rho}) \\ Y_3(\vec{\rho}) \\ \vdots \\ \vdots \\ Y_{I-1}(\vec{\rho}) \\ Y_I(\vec{\rho}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} P_1(\rho_1) - P_2(\rho_2) \\ P_2(\rho_2) - P_3(\rho_3) \\ P_3(\rho_3) - P_4(\rho_4) \\ \vdots \\ \vdots \\ P_{I-1}(\rho_{I-1}) - P_I(\rho_I) \\ \sum_{i=1}^I \frac{\tilde{W}_i}{\rho_i} = \frac{1}{\rho_{tot}} \end{pmatrix} = \vec{0} \quad (3.87)$$

où

$$\vec{\rho} = \begin{pmatrix} \rho_1 \\ \rho_2 \\ \rho_3 \\ \vdots \\ \vdots \\ \rho_{I-1} \\ \rho_I \end{pmatrix} \quad (3.88)$$

est le vecteur des densités ioniques.

Pour résoudre le système 3.87, il est commode d'utiliser une méthode de Newton multidimensionnelle (méthode de Newton-Raphson). Un développement de Taylor de la fonction vectorielle \vec{Y} au premier ordre permet d'établir l'équation :

$$\vec{Y}(\vec{\rho}^{(i+1)}) = \vec{Y}(\vec{\rho}^{(i)}) + (\vec{\rho}^{(i+1)} - \vec{\rho}^{(i)}) \cdot \frac{\partial \vec{Y}}{\partial \vec{\rho}}(\vec{\rho}^{(i)}) \quad (3.89)$$

où i est le numéro de l'itération. L'obtention de la convergence se traduit par :

$$\vec{Y}(\vec{\rho}^{(i+1)}) = \vec{0} \quad (3.90)$$

Introduisons le vecteur correction de la solution $\delta\bar{\rho}^{(i)}$:

$$\bar{\rho}^{(i+1)} = \bar{\rho}^{(i)} + \delta\bar{\rho}^{(i)} \quad (3.91)$$

L'équation 3.89 devient :

$$\delta\bar{\rho}^{(i)} = -(J)^{-1} \cdot \vec{Y}(\bar{\rho}^{(i)}) \quad (3.92)$$

où (J) est la matrice suivante :

$$(J) = \begin{pmatrix} \frac{\partial Y_1}{\partial \rho_1} & \frac{\partial Y_1}{\partial \rho_2} & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & 0 \\ 0 & \frac{\partial Y_2}{\partial \rho_2} & \frac{\partial Y_2}{\partial \rho_3} & 0 & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & \cdot & \cdot & \cdot & 0 & \frac{\partial Y_{I-1}}{\partial \rho_{I-1}} & \frac{\partial Y_{I-1}}{\partial \rho_I} \\ \frac{\partial Y_I}{\partial \rho_1} & \frac{\partial Y_I}{\partial \rho_2} & \cdot & \cdot & \cdot & \frac{\partial Y_I}{\partial \rho_{I-1}} & \frac{\partial Y_I}{\partial \rho_I} \end{pmatrix} \quad (3.93)$$

Dans cette matrice, seuls les termes diagonaux, sur-diagonaux et les termes de la dernière ligne sont non nuls. Pour cette raison elle est très simple à inverser analytiquement. Cherchons le vecteur \vec{a} tel que $J\vec{a} = \vec{b}$. Le système s'écrit sous la forme (équations 3.94 à 3.97) :

$$\frac{\partial Y_1}{\partial \rho_1} a_1 + \frac{\partial Y_1}{\partial \rho_2} a_2 = b_1 \quad (3.94)$$

$$\frac{\partial Y_2}{\partial \rho_2} a_2 + \frac{\partial Y_2}{\partial \rho_3} a_3 = b_2 \quad (3.95)$$

.

.

.

.

$$\frac{\partial Y_{I-1}}{\partial \rho_{I-1}} a_{I-1} + \frac{\partial Y_{I-1}}{\partial \rho_I} a_I = b_{I-1} \quad (3.96)$$

$$\frac{\partial Y_I}{\partial \rho_1} a_1 + \frac{\partial Y_I}{\partial \rho_2} a_2 + \dots + \frac{\partial Y_I}{\partial \rho_{I-1}} a_{I-1} + \frac{\partial Y_I}{\partial \rho_I} a_I = b_I \quad (3.97)$$

L'équation 3.94 implique :

$$a_2 = \left(\frac{\partial Y_1}{\partial \rho_2} \right)^{-1} (b_1 - \frac{\partial Y_1}{\partial \rho_1} a_1) \quad (3.98)$$

De l'équation 3.95 nous obtenons :

$$a_3 = \left(\frac{\partial Y_2}{\partial \rho_3} \right)^{-1} (b_2 - \frac{\partial Y_2}{\partial \rho_2} a_2) \quad (3.99)$$

Par substitution de l'équation 3.98 dans l'équation 3.99 nous obtenons :

$$a_3 = \left(\frac{\partial Y_2}{\partial \rho_3}\right)^{-1} \left(b_2 - \frac{\partial Y_2}{\partial \rho_2} \left(b_1 - \frac{\partial Y_1}{\partial \rho_1} a_1\right) \left(\frac{\partial Y_1}{\partial \rho_2}\right)^{-1}\right) \quad (3.100)$$

d'où :

$$a_3 = b_2 \left(\frac{\partial Y_2}{\partial \rho_3}\right)^{-1} - b_1 \frac{\partial Y_2}{\partial \rho_2} \left(\frac{\partial Y_1}{\partial \rho_2} \frac{\partial Y_2}{\partial \rho_3}\right)^{-1} + \frac{\partial Y_2}{\partial \rho_2} \frac{\partial Y_1}{\partial \rho_1} \left(\frac{\partial Y_1}{\partial \rho_2} \frac{\partial Y_2}{\partial \rho_3}\right)^{-1} a_1 \quad (3.101)$$

La généralisation de cette formule permet d'obtenir :

$$a_{k+1} = \sum_{l=1}^k \frac{b_l}{\theta_{l,k}} (-1)^{l+k} + (-1)^k \gamma_k a_1 \quad (3.102)$$

avec

$$\gamma_k = \prod_{j=1}^k \left(\frac{\partial Y_j}{\partial \rho_j}\right) \left(\frac{\partial Y_j}{\partial \rho_{j+1}}\right)^{-1} \quad (3.103)$$

et les $\theta_{l,k}$ sont définis par :

$$\frac{1}{\theta_{l,k}} = \left(\prod_{j=l+1}^k \frac{\partial Y_j}{\partial \rho_j}\right) \left(\prod_{j=l}^k \frac{\partial Y_j}{\partial \rho_{j+1}}\right)^{-1} \quad (3.104)$$

$$\frac{1}{\theta_{l,k}} = \left(\frac{\partial Y_l}{\partial \rho_l}\right)^{-1} \prod_{j=l}^k \left(\frac{\partial Y_j}{\partial \rho_j}\right) \left(\frac{\partial Y_j}{\partial \rho_{j+1}}\right)^{-1} \quad (3.105)$$

$$\theta_{l,k} = \frac{\partial Y_l}{\partial \rho_l} \prod_{j=l}^k \left(\frac{\partial Y_j}{\partial \rho_{j+1}}\right) \left(\frac{\partial Y_j}{\partial \rho_j}\right)^{-1} \quad (3.106)$$

L'introduction de ces valeurs de a_k dans la formule 3.97 donne :

$$\sum_{k=1}^I \frac{\partial Y_I}{\partial \rho_k} \sum_{l=1}^{k-1} \frac{(-1)^{l+k-1} b_l}{\theta_{l,k-1}} + \left[\sum_{k=1}^I (-1)^{k-1} \frac{\partial Y_I}{\partial \rho_k} \gamma_{k-1}\right] a_1 = b_I \quad (3.107)$$

d'où :

$$a_1 = \left(b_I - \sum_{k=1}^I \frac{\partial Y_I}{\partial \rho_k} \sum_{l=1}^{k-1} (-1)^{l+k-1} \frac{b_l}{\theta_{l,k-1}}\right) \left(\sum_{k=1}^I \frac{\partial Y_I}{\partial \rho_k} (-1)^{k-1} \gamma_{k-1}\right)^{-1} \quad (3.108)$$

Les a_k sont obtenus à l'aide de la formule 3.102 :

$$a_k = \sum_{l=1}^{k-1} (-1)^{l+k-1} \frac{b_l}{\theta_{l,k-1}} + (-1)^{k-1} \gamma_{k-1} a_1 \quad (3.109)$$

Les éléments de la matrice K inverse de J s'écrivent donc :

$$K_{ij} = (-1)^{i+j-1} [\delta_{j,i-1}]^{-1} + (-1)^i \left[\sum_{k=1}^I \frac{\partial Y_I}{\partial \rho_k} \frac{(-1)^{j+k-1}}{\theta_{j,k-1}}\right]^{-1} \left[\sum_{k=1}^I \frac{\partial Y_I}{\partial \rho_k} (-1)^{k-1} \gamma_{k-1}\right] \quad (3.110)$$

si $j < i$,

$$K_{ij} = 0 \quad (3.111)$$

si $i < j < I$ et

$$K_{ii} = (-1)^{i-1} \gamma_{i-1} \left[\sum_{k=1}^I \frac{\partial Y_I}{\partial \rho_k} (-1)^{k-1} \gamma_{k-1} \right]^{-1} \quad (3.112)$$

Avec ces notations, l'expression des $\delta \rho_j^{(i)}$, $j = 1, \dots, I$ est :

$$\delta \rho_j^{(i)} = -K_{jm} \cdot Y_m(\vec{\rho}^{(i)}) \quad (3.113)$$

Une fois obtenu le vecteur solution, nous calculons la valeur de la pression ainsi que les densités partielles et les fractions ioniques correspondantes ($\tilde{W}_k, k \in [1, I]$) à partir du programme. Il est intéressant d'étudier la distribution ionique et de calculer la charge effective (moyenne) du plasma donnée par notre méthode. Les résultats ci-dessous concernent des plasmas de nickel ($Z = 28$) car beaucoup d'expériences sont effectuées sur des plasmas de nickel [26, 27, 28]. Le nickel est proche du fer ($Z = 26$), et sa réactivité chimique est moins importante que celle du fer (il s'oxyde beaucoup moins facilement). Le fer, le nickel et d'autres métaux peuvent dominer les propriétés radiatives de l'intérieur du soleil et la connaissance des coefficients d'absorption dans différentes conditions pour le plasma peuvent aider à connaître la composition chimique de l'intérieur du soleil. L'interprétation des données heliosismologiques dépend fortement des opacités du fer introduites dans les modèles astrophysiques [94].

3.3.3 Conditions à l'itération "zéro"

Plusieurs possibilités s'offrent à nous pour le choix des conditions initiales. Dans notre calcul itératif, un choix possible consisterait à prendre toutes les densités ioniques égales à la densité nominale du plasma, qui est la densité correspondant à l'inverse du volume de la sphère de Wigner-Seitz dans la situation où tous les ions ont le même volume (approche standard). On peut aussi faire un choix plus "physique" afin d'accélérer la convergence, en faisant l'hypothèse que :

$$\rho_i = f(Z_i) \quad (3.114)$$

avec f une fonction décroissante (voir *sous-chapitre 3.3.4*). Cherchons par exemple des densités partielles ρ_i sous la forme :

$$\rho_i = \alpha \frac{1}{Z_i} \quad (3.115)$$

où α est une constante qu'il nous faut déterminer. L'équation de conservation de la densité de matière s'écrit :

$$\sum_i \frac{\tilde{W}_i}{\rho_i} = \frac{1}{\rho_{tot}} \quad (3.116)$$

ce qui peut encore s'écrire :

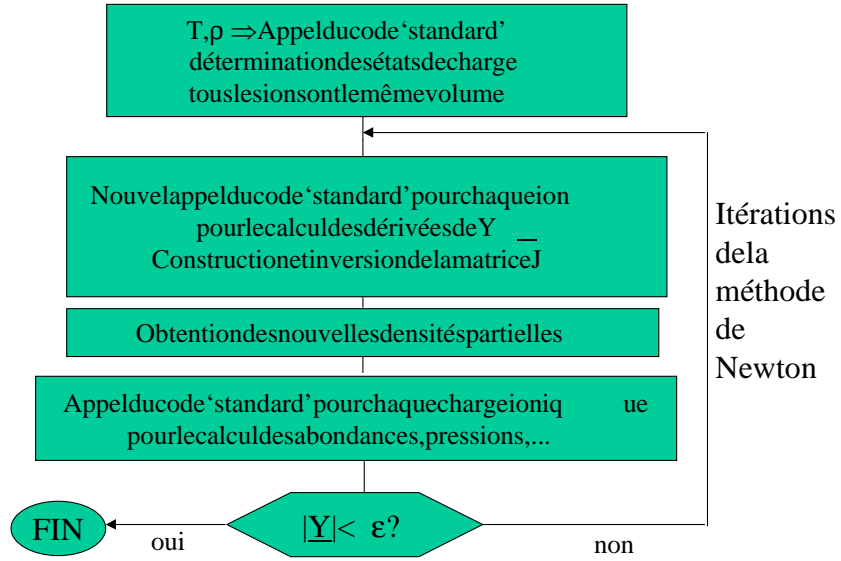


FIG. 3.1 – Schéma simplifié de l'algorithme de la méthode

$$\frac{1}{\alpha} \sum_i \tilde{W}_i Z_i = \frac{1}{\rho_{tot}} \quad (3.117)$$

Nous obtenons donc la valeur de α :

$$\alpha = \rho_{tot} \sum_i \tilde{W}_i Z_i = \rho_{tot} Z^* \quad (3.118)$$

où Z^* est la moyenne des charges ioniques du plasma, ou charge effective. On peut donc choisir comme conditions à l'itération "zéro" :

$$\forall i \in [1, I], \quad \rho_i = \rho_{tot} \frac{Z^*}{Z_i} \quad (3.119)$$

3.3.4 Algorithme de la méthode et nouvelle description du plasma

La figure 3.1 présente l'algorithme de la méthode.

Dans l'approche standard, toutes les cellules sphériques ont le même volume. Dans notre nouvelle approche, le volume de chaque ion varie, ce qui signifie que chaque état de charge du plasma correspond à un volume particulier de la cellule sphérique. Comme nous allons le voir, plus la charge est petite, plus le volume de la sphère est petit. Cependant, cela ne constitue qu'une image, et il faut se garder de vouloir lui en faire dire plus qu'elle ne peut. En fait, dans notre modèle, les sphères ioniques "ne se voient pas entre elles", c'est-à-dire que tout se passe comme si chaque sphère était seule dans un plasma homogène. Les figures 3.2 et 3.3 présentées ici ne correspondent donc pas à des descriptions réalistes. Comme nous l'avons mentionné dans le *chapitre 1*, la sphère de Wigner-Seitz trouve son origine en physique de la matière condensée. La cellule de Wigner-Seitz est la cellule primitive d'un réseau cristallin. En trois dimensions, il s'agit d'un polyèdre. Il est possible de remplir l'espace avec des cellules de Wigner-Seitz. Dans le

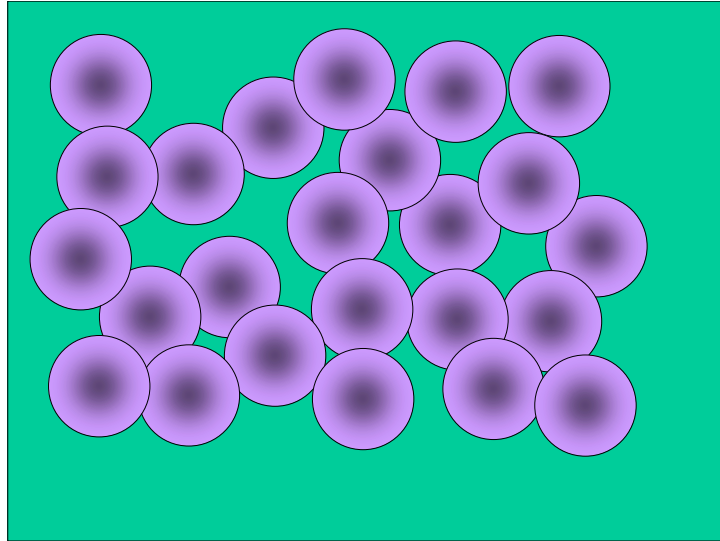


FIG. 3.2 – Description du plasma dans la méthode des supraconfigurations à volume constant

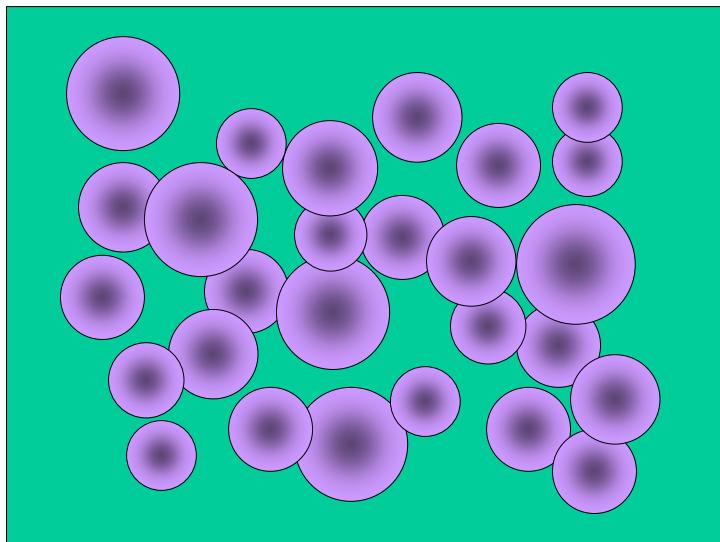


FIG. 3.3 – Description du plasma dans la méthode des supraconfigurations à pression constante

cadre de ce travail, la cellule de Wigner-Seitz est une sphère. Certes, cela se justifie par le fait que le volume de la sphère n'est pas très différent du volume d'un polyèdre ayant un grand nombre de faces, mais il n'est pas possible de remplir l'espace avec des sphères. Cependant, il n'est pas du tout pertinent ici de se poser la question du remplissage de l'espace par des sphères de même volume ou par des sphères de volumes différents, pour la raison que notre modèle utilise une sphère unique pour laquelle nous calculons des grandeurs comme l'ionisation, qui peut prendre des valeurs différentes et ainsi conférer à la sphère des volumes différents. Notre approche est en quelque sorte une approche de "superposition" de différentes situations, et non un problème multi-centré ou des entités géométriques coexisteraient et dépendraient les unes des autres.

3.3.5 Calcul de la pression et du terme de travail dans l'énergie

Terme de travail

Dans la méthode standard, le volume ne varie pas, et nous avons vu que le défaut principal de cette méthode est que la pression prend des valeurs différentes au bord des sphères ioniques modélisant les différents degrés de charge. Dans la nouvelle approche, l'objectif est d'imposer l'égalité de la pression, et ce en variant le volume des ions. En effet, les valeurs des volumes (ou des densités partielles) sont les seuls paramètres "libres" dont nous disposons. De ce fait, si le volume des sphères ioniques peut varier, il est indispensable de tenir compte dans l'énergie du terme de travail " $P\Omega$ ", c'est-à-dire pression multipliée par volume³, qui correspond au travail de pression contre le plasma environnant. Dans la présente approche, la pression totale P est composée de trois termes : la pression P_{libres} des électrons libres (calculée dans le cadre du modèle Thomas-Fermi), la pression $P_{liés}$ des électrons liés et la pression d'échange-corrélation P_{xc} :

$$P = P_{libres} + P_{liés} + P_{xc} \quad (3.120)$$

Certes l'équation 3.120 constitue une approximation supplémentaire liée à la difficulté de formuler un théorème du Viriel dans notre modèle, dans lequel les électrons liés sont traités via la mécanique quantique. L'atome est confiné dans une sphère de Wigner-Seitz, autrement dit il est de taille finie, ce qui pose, comme nous allons le voir, des problèmes pour écrire un théorème du Viriel pour les électrons liés comme pour les électrons libres. Cela vient du fait que le modèle Thomas-Fermi pour les électrons libres donne une contribution locale de la pression, sous forme d'intégrales dont les bornes se limitent à la sphère de Wigner-Seitz. Le modèle quantique prévoit une formule de la pression faisant intervenir des intégrales des fonctions d'onde et de leurs dérivées. En fait, à moins d'imposer des conditions particulières sur les valeurs de ces fonctions d'onde et/ou de leurs dérivées au bord de la cellule ionique, ces intégrales peuvent porter sur

³Dans un ensemble canonique isotherme, la fonction thermodynamique décrivant un système de volume Ω et comportant N particules est l'énergie libre $F(N, \Omega, T) = -k_B T \ln[\tilde{U}(N, \Omega, T)]$, $\tilde{U}(N, \Omega, T)$ étant la fonction de partition du système. A partir de cette expression, la fonction de partition $U(N, P, T)$ dans l'ensemble isotherme-isobare a pour expression $U(N, P, T) = \int_{\Omega} \exp[-\beta P \Omega] \tilde{U}(N, \Omega, T) d\Omega$ qui s'écrit $U(N, P, T) = \int_{\Omega} \exp[-\beta(P\Omega + F(N, \Omega, T))] d\Omega$.

La fonction thermodynamique pertinente n'est plus l'énergie libre F mais l'enthalpie libre $G = F + P\Omega$, ce qui permet d'écrire la probabilité d'une supraconfiguration sous la forme $W_{\Xi} = \frac{\exp[-\beta G_{\Xi}]}{U}$ avec le coefficient de normalisation $U = \sum_{\Xi} \exp[-\beta G_{\Xi}]$, $G_{\Xi} = F_{\Xi} + P_{\Xi} \Omega_{\Xi}$, Ω_{Ξ} et P_{Ξ} étant le volume et la pression de la supraconfiguration Ξ , F_{Ξ} son énergie libre et G_{Ξ} son enthalpie libre. Au bord de la sphère ionique correspondant à la supraconfiguration Ξ , l'enthalpie libre devient, puisque la pression est la même pour toutes les supraconfigurations $G_{\Xi} = F_{\Xi} + P\Omega_{\Xi}$.

tout l'espace. Il est en général impossible de les limiter à la sphère de Wigner-Seitz. Cette non-localité typique de la description quantique implique, à moins d'imposer des conditions au bord particulières pour les fonctions d'onde des électrons, que le théorème du Viriel ne peut pas être démontré. Pour pouvoir obtenir le théorème du Viriel dans le cadre de la mécanique quantique, il faudrait établir un nouveau modèle, fondé sur l'atome dans un jellium, et traiter dans le cadre de la mécanique quantique les électrons liés comme les électrons libres.

Théorème du Viriel classique

Pour un système classique, composé de N électrons, il est possible de définir la grandeur suivante appelée *Viriel* [61] :

$$\tilde{V} = \overline{\sum_{i=1}^N \frac{d\vec{p}_i}{dt} \cdot \vec{r}_i} \quad (3.121)$$

où (\vec{r}_i, \vec{p}_i) sont les coordonnées de l'électron i dans l'espace des phases. La barre au-dessus de l'expression signifie "moyenne temporelle".

$$\overline{\frac{d\vec{p}_i}{dt} \cdot \vec{r}_i} = \lim_{\tau \rightarrow +\infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \frac{d\vec{p}_i}{dt} \cdot \vec{r}_i dt \quad (3.122)$$

L'intégration par parties du membre de droite nous donne :

$$\overline{\frac{d\vec{p}_i}{dt} \cdot \vec{r}_i} = \lim_{\tau \rightarrow +\infty} \frac{1}{\tau} [\vec{p}_i \cdot \vec{r}_i]_0^\tau - \lim_{\tau \rightarrow +\infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \frac{d\vec{r}_i}{dt} \cdot \vec{p}_i dt \quad (3.123)$$

soit :

$$\overline{\frac{d\vec{p}_i}{dt} \cdot \vec{r}_i} = \lim_{\tau \rightarrow +\infty} \frac{1}{\tau} [\vec{p}_i \cdot \vec{r}_i]_0^\tau - \lim_{\tau \rightarrow +\infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \frac{\vec{p}_i}{m} \cdot \vec{p}_i dt \quad (3.124)$$

Ni les positions, ni les impulsions des électrons ne peuvent être infinies. Il est donc naturel de remarquer que :

$$\lim_{\tau \rightarrow +\infty} \frac{1}{\tau} [\vec{p}_i \cdot \vec{r}_i]_0^\tau = 0 \quad (3.125)$$

ce qui nous permet d'écrire :

$$\overline{\sum_{i=1}^N \frac{d\vec{p}_i}{dt} \cdot \vec{r}_i} = -2E_{cin} \quad (3.126)$$

$$\overline{\sum_{i=1}^N [\vec{F}_i^P + \vec{F}_i^{NP}] \cdot \vec{r}_i} = -2E_{cin} \quad (3.127)$$

\vec{F}_i^P représente les forces de pression et \vec{F}_i^{NP} les autres forces.

$$\overline{\sum_{i=1}^N \vec{F}_i^P \cdot \vec{r}_i} = -P \iint_{\partial\Omega} \vec{r} \cdot d\vec{S} \quad (3.128)$$

Ce qui, d'après le théorème de Green, s'écrit :

$$\overline{\sum_{i=1}^N \vec{F}_i^P \cdot \vec{r}_i} = -P \iiint_{\Omega} (\vec{\nabla} \cdot \vec{r}) \cdot d\vec{r} \quad (3.129)$$

Il nous est donc possible d'écrire :

$$\overline{\sum_{i=1}^N \vec{F}_i^P \cdot \vec{r}_i} = -3P\Omega \quad (3.130)$$

et nous savons que :

$$\overline{\sum_{i=1}^N \vec{F}_i^{NP} \cdot \vec{r}_i} = E_{pot} \quad (3.131)$$

Le théorème pour le gaz d'électrons s'écrit :

$$3P\Omega = 2E_{cin} + E_{pot} \quad (3.132)$$

Détermination de la pression

La pression thermodynamique obtenue comme l'opposée de la dérivée de l'énergie libre par rapport au volume dans l'approximation Thomas-Fermi s'écrit [66] :

$$P = \frac{1}{6m\pi^2\hbar^3} (2mk_B T)^{5/2} I_{3/2}\left(\frac{eV(r_{ws})}{k_B T}, \eta\right) \quad (3.133)$$

où $\eta = \frac{\mu}{k_B T}$ et $I_{3/2}(x_0, \eta) = \int_{x_0}^{\infty} \frac{x^{3/2}}{1 + \exp[x - \eta]} dx$. Il est intéressant de se demander si la pression obtenue par le théorème du Viriel est égale à la pression thermodynamique 3.133. Suivant Feynman, Metropolis et Teller [44], calculons l'énergie cinétique du gaz d'électrons décrit par le modèle Thomas-Fermi dans le volume de la sphère de Wigner-Seitz de rayon r_{ws} :

$$E_{cin} = \int_0^{r_{ws}} 4\pi r^2 dr \int_0^{\infty} \frac{2(p^2/2m)4\pi p^2 dp/h^3}{[\exp(\frac{p^2/2m - eV(r)}{k_B T} - \eta) + 1]} \quad (3.134)$$

$$E_{cin} = \frac{16\pi^2}{mh^3} \int_0^{r_{ws}} r^2 dr \int_0^{\infty} \frac{p^4 dp}{[\exp(\frac{p^2/2m - eV(r)}{k_B T} - \eta) + 1]} \quad (3.135)$$

Intégrons par parties par rapport à la variable r :

$$\begin{aligned} E_{cin} &= \frac{16\pi^2}{mh^3} \left[\frac{r^3}{3} \int_0^{\infty} \frac{p^4 dp}{[\exp(\frac{p^2/2m - eV(r)}{k_B T} - \eta) + 1]} \right]_0^{r_{ws}} \\ &\quad - \frac{16\pi^2}{mh^3} \int_0^{r_{ws}} \frac{r^3}{3} \left(\frac{e}{k_B T} \right) \frac{dV}{dr} \int_0^{\infty} \frac{p^4 \exp(\frac{p^2/2m - eV(r)}{k_B T} - \eta) dp}{[\exp(\frac{p^2/2m - eV(r)}{k_B T} - \eta) + 1]^2} dr \end{aligned} \quad (3.136)$$

Puis intégrons la deuxième intégrale par parties par rapport à p :

$$E_{cin} = \frac{16\pi^2}{mh^3} \frac{r_{ws}^3}{3} \int_0^{\infty} \frac{p^4 dp}{[\exp(\frac{p^2/2m - eV(r_{ws})}{k_B T} - \eta) + 1]} - 16\pi^2 \frac{e}{8\pi} I \quad (3.137)$$

avec

$$I = \frac{8\pi}{h^3} \int_0^{r_{ws}} r^3 \frac{dV}{dr} \int_0^\infty \frac{p^2 dp}{[\exp(\frac{p^2/2m - eV(r)}{k_B T} - \eta) + 1]} dr \quad (3.138)$$

Etant donné que la densité électronique s'écrit :

$$n(r) = \frac{8\pi}{h^3} \int_0^\infty \frac{p^2 dp}{[\exp(\frac{p^2/2m - eV(r)}{k_B T} - \eta) + 1]} \quad (3.139)$$

I peut s'écrire :

$$I = \int_0^{r_{ws}} r^3 \frac{dV}{dr} n(r) dr \quad (3.140)$$

La densité est liée au potentiel via l'équation de Poisson : $\frac{2}{r} \frac{dV}{dr} + \frac{d^2 V}{dr^2} = \frac{1}{\epsilon_0} e(n(r) - Z\delta(r))$.
Ecrivons le potentiel V sous la forme :

$$V = v + \frac{Ze}{r} \quad (3.141)$$

où v est le potentiel du aux électrons et $\frac{Ze}{r}$ le potentiel du noyau. Ces deux potentiels vérifient les équations de Poisson :

$$\frac{2}{r} \frac{dv}{dr} + \frac{d^2 v}{dr^2} = \frac{1}{\epsilon_0} en(r) \quad (3.142)$$

et

$$\frac{2}{r} \frac{d}{dr} \frac{Ze}{r} + \frac{d^2}{dr^2} \frac{Ze}{r} = -\frac{1}{\epsilon_0} Ze\delta(r) \quad (3.143)$$

Ecrivons alors I sous la forme :

$$I = I_1 + I_2 \quad (3.144)$$

avec :

$$I_1 = \int_0^{r_{ws}} r^3 \frac{dv}{dr} n(r) dr \quad (3.145)$$

et

$$I_2 = \int_0^{r_{ws}} r^3 \frac{d}{dr} \left[\frac{Ze}{r} \right] n(r) dr \quad (3.146)$$

L'intégrale I_1 devient alors :

$$\begin{aligned} I_1 &= \frac{\epsilon_0}{e} \int_0^{r_{ws}} r^3 \frac{dv}{dr} \left[\frac{2}{r} \frac{dv}{dr} + \frac{d^2 v}{dr^2} \right] dr \\ &= \frac{\epsilon_0}{e} \int_0^{r_{ws}} 2r^2 \left[\frac{dv}{dr} \right]^2 dr + \frac{\epsilon_0}{e} \int_0^{r_{ws}} r^3 \frac{dv}{dr} \frac{d^2 v}{dr^2} dr \\ &= \frac{\epsilon_0}{e} \int_0^{r_{ws}} 2r^2 \left[\frac{dv}{dr} \right]^2 dr + \frac{\epsilon_0}{2e} [r^3 \left[\frac{dv}{dr} \right]^2]_0^{r_{ws}} - \frac{\epsilon_0}{2e} \int_0^{r_{ws}} 3r^2 \left[\frac{dv}{dr} \right]^2 dr \end{aligned} \quad (3.147)$$

Or, la neutralité de la sphère implique la condition au bord : $\frac{dv}{dr}(r = r_{ws}) = 0$ (annulation du champ électrique au bord de la sphère). Par conséquent, l'intégrale I_1 devient :

$$\begin{aligned}
 I_1 &= -\frac{\epsilon_0}{e} \frac{1}{2} \int_0^{r_{ws}} 2r^2 \left[\frac{dv}{dr} \right]^2 dr \\
 &= -\frac{\epsilon_0}{2e} \left[r^2 v \frac{dv}{dr} \right]_0^{r_{ws}} + \frac{\epsilon_0}{2e} \int_0^{r_{ws}} \left[r^2 \frac{d^2 v}{dr^2} + 2r \frac{dv}{dr} \right] v(r) dr \\
 &= \frac{\epsilon_0}{2e} \int_0^{r_{ws}} r^2 \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{dv}{dr} \right] v(r) dr \\
 &= \frac{1}{2} \int_0^{r_{ws}} r^2 n(r) v(r) dr
 \end{aligned} \tag{3.148}$$

et l'intégrale I_2 peut s'écrire :

$$I_2 = - \int_0^{r_{ws}} r^2 \frac{Ze}{r} n(r) dr \tag{3.149}$$

L'énergie cinétique du gaz d'électrons libres s'écrit maintenant sous la forme :

$$\begin{aligned}
 E_{cin} &= \frac{16\pi^2}{mh^3} \frac{r_{ws}^3}{3} \int_0^\infty \frac{p^4 dp}{\left[\exp\left(\frac{p^2/2m - eV(r_{ws})}{k_B T} - \eta\right) + 1 \right]} - (2\pi e) \frac{1}{2} \int_0^{r_{ws}} r^2 n(r) v(r) dr \\
 &\quad + (2\pi e) \int_0^{r_{ws}} r^2 n(r) \frac{Ze}{r} dr \\
 &= \frac{16\pi^2}{mh^3} \frac{r_{ws}^3}{3} \int_0^\infty \frac{p^4 dp}{\left[\exp\left(\frac{p^2/2m - eV(r_{ws})}{k_B T} - \eta\right) + 1 \right]} - \frac{e}{4} \int_0^{r_{ws}} 4\pi r^2 n(r) v(r) dr \\
 &\quad + \frac{e}{2} \int_0^{r_{ws}} 4\pi r^2 n(r) \frac{Ze}{r} dr \\
 &= \frac{16\pi^2}{mh^3} \frac{r_{ws}^3}{3} \int_0^\infty \frac{p^4 dp}{\left[\exp\left(\frac{p^2/2m - eV(r_{ws})}{k_B T} - \eta\right) + 1 \right]} - \frac{1}{2} \frac{e}{2} \int_0^{r_{ws}} 4\pi r^2 n(r) v(r) dr \\
 &\quad + \frac{e}{2} \int_0^{r_{ws}} 4\pi r^2 n(r) \frac{Ze}{r} dr \\
 &= \frac{16\pi^2}{mh^3} \frac{r_{ws}^3}{3} \int_0^\infty \frac{p^4 dp}{\left[\exp\left(\frac{p^2/2m - eV(r_{ws})}{k_B T} - \eta\right) + 1 \right]} - \frac{1}{2} E_{pot}
 \end{aligned} \tag{3.150}$$

où E_{pot} est la somme de l'énergie potentielle d'interaction électron-électron E_{pot}^{e-e} :

$$E_{pot}^{e-e} = \frac{e}{2} \int_0^{r_{ws}} 4\pi r^2 n(r) v(r) dr \tag{3.151}$$

et de l'énergie potentielle du noyau E_{pot}^{noyau} :

$$E_{pot}^{noyau} = -e \int_0^{r_{ws}} 4\pi r^2 n(r) \frac{Ze}{r} dr \tag{3.152}$$

Le théorème du Viriel s'écrit :

$$3P\Omega = 2E_{cin} + E_{pot} \tag{3.153}$$

Par conséquent, la pression a pour expression :

$$P = \frac{16\pi^2}{mh^3} \int_0^\infty \frac{p^4 dp}{[\exp(\frac{p^2/2m - eV(r_{ws})}{k_B T} - \eta) + 1]} = \frac{4\pi}{mh^3} \int_0^\infty \frac{4\pi p^4 dp}{[\exp(\frac{p^2/2m - eV(r_{ws})}{k_B T} - \eta) + 1]} \quad (3.154)$$

En d'autres termes :

$$P = \frac{1}{6m\pi^2\hbar^3} (2mk_B T)^{5/2} I_{3/2}(\frac{eV(r_{ws})}{k_B T}, \eta) \quad (3.155)$$

où $I_{3/2}(x_0, t) = \int_{x_0}^\infty \frac{x^{3/2}}{1 + \exp(x-t)} dx$ et $\eta = \frac{\mu}{k_B T}$. Ce calcul montre que le théorème du Viriel et la minimisation de l'énergie libre [66] donnent bien la même expression pour la pression du gaz d'électrons décrit dans le cadre du modèle Thomas-Fermi. L'utilisation du théorème du Viriel en vue de la détermination de la pression est donc équivalente à un calcul variationnel.

Pression due aux électrons liés

Dans le cadre de notre approche, les électrons liés sont traités dans le cadre de la mécanique quantique. Il est alors possible de calculer la pression à laquelle ils contribuent par le tenseur des contraintes. Il s'agit en quelque sorte d'une formulation "mécanique" de la pression. Nous avons vu que dans le cas où les électrons sont décrits dans le cadre du modèle Thomas-Fermi, la pression dérivée de l'énergie libre est égale à la pression obtenue à partir du théorème du Viriel (pression thermodynamique). Il est intéressant de se demander si la pression "mécanique" des électrons liés calculée via le tenseur des contraintes est équivalente à la pression que l'on obtiendrait à partir du théorème du Viriel.

Pression donnée par le tenseur des contraintes L'expression non relativiste de la pression par le tenseur des contraintes P_{ij} est définie par la formule suivante (More [73]) :

$$P_{ij} = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_s f_s \text{Re} \left[\frac{\partial \psi_s^*}{\partial x_i} \frac{\partial \psi_s}{\partial x_j} - \psi_s^* \frac{\partial^2 \psi_s}{\partial x_i \partial x_j} \right] \quad (3.156)$$

Du fait de la symétrie sphérique, il suffit de calculer la pression en évaluant la composante P_{rr} du tenseur des contraintes au point correspondant au rayon de la sphère de Wigner-Seitz :

$$P_{rr} = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{n,l \in \text{liés}} \frac{2(2l+1)}{4\pi} f_{nl} \left[\left[\frac{d}{dr} \frac{y_{n,l}}{r} \right]^2 - \frac{y_{n,l}}{r} \frac{d^2}{dr^2} \left[\frac{y_{n,l}}{r} \right] \right]_{r=r_{ws}} \quad (3.157)$$

Dans cette expression, $f_{nl} = \frac{1}{\exp[\beta(\epsilon_{nl} - \mu)] + 1}$ et y_{nl} vérifie l'équation :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} - eV(r) \right] y_{nl}(r) = \epsilon_{nl} y_{nl}(r) \quad (3.158)$$

La contribution des électrons liés à la pression s'écrit :

$$P_{liés} = \sum_{n,l \in \text{liés}} f_{nl} \Pi_{k,l}(y_{nl}) \quad (3.159)$$

où :

$$\Pi_{k,l}(y_{nl}) = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{2(2l+1)}{4\pi r_{ws}^2} \cdot \left[\left[\frac{dy_{nl}}{dr} \right]_{r_{ws}}^2 + \left[k^2 - \frac{l^2 + l + 1}{r_{ws}^2} \right] [y_{nl}(r_{ws})]^2 \right] \quad (3.160)$$

où k est défini par l'expression :

$$k^2 = \frac{2m(\epsilon_{nl} + eV(r_{ws}))}{\hbar^2} \quad (3.161)$$

Généralement, seuls les effets des électrons faiblement liés peuvent être importants, les effets des électrons fortement liés étant très faibles.

Lien avec le théorème du Viriel Nous avons précédemment rappelé le théorème du Viriel pour un gaz d'électrons décrit classiquement. Il est intéressant, afin de s'assurer que la pression "mécanique" présentée précédemment et la pression obtenue à partir du théorème du Viriel coïncident, d'établir le théorème du Viriel dans le cadre de la mécanique quantique. Il est possible de montrer (voir *annexe F*), à partir de l'équation de Schrödinger mono-électronique, que le théorème du Viriel pour les électrons liés dans un volume sphérique Ω s'écrit :

$$K_1 + K_2 + E_{pot} = 3\Omega P \quad (3.162)$$

où K_1 a pour expression :

$$K_1 = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_s f_s \int_{\Omega} |\vec{\nabla} \psi_s|^2 d\vec{r} \quad (3.163)$$

et K_2 :

$$K_2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_s f_s \int_{\Omega} \psi_s^* \vec{\nabla}^2 \psi_s d\vec{r} \quad (3.164)$$

avec $f_s = \frac{1}{1+\exp[\beta(\epsilon_s-\mu)]}$ et $\psi_s(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$. L'équation pour la partie radiale R_{nl} s'écrit :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{d^2}{dr^2} (rR_{nl}(r)) - \frac{l(l+1)}{r^2} (rR_{nl}(r)) \right] - (\epsilon_{nl} + eV(r)) rR_{nl}(r) = 0 \quad (3.165)$$

K_1 s'écrit alors (voir *annexe F*) :

$$K_1 = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{n,l} f_{nl} 2(2l+1) \int \left[\left[\frac{dR_{nl}(r)}{dr} \right]^2 + \frac{l(l+1)}{r^2} R_{nl}^2(r) \right] r^2 dr \quad (3.166)$$

où $f_{nl} = \frac{1}{\exp[\beta(\epsilon_{nl}-\mu)]+1}$ et la contribution K_2 a pour expression :

$$K_2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{n,l} 2(2l+1) f_{nl} \int (rR_{nl}(r)) \left[\frac{d^2}{dr^2} (rR_{nl}(r)) - \frac{l(l+1)}{r^2} (rR_{nl}(r)) \right] dr \quad (3.167)$$

En s'inspirant du calcul de Legrand et Perrot [64], introduisons l'intégrale auxiliaire :

$$\tilde{L}_{nlm} = -e \int_0^{\vec{r}_{ws}} f_{nl} r^3 R_{nl}^2(r) |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 \frac{dV}{dr} dr \sin(\theta) d\theta d\phi \quad (3.168)$$

On peut montrer (voir *annexe F*) que :

$$\begin{aligned} \sum_{n,l,m} \tilde{L}_{nlm} &= K_2 + K_1 \\ &- \frac{\hbar^2}{m} \sum_{n,l} f_{nl} \frac{2(2l+1)}{8\pi} r_{ws}^3 R_{nl}^2(r_{ws}) |Y_{lm}(\theta_{\vec{r}_{ws}}, \phi_{\vec{r}_{ws}})|^2 \times \\ &[\frac{D_{nl}^2 + 2D_{nl} - l(l+1)}{r_{ws}^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(\epsilon_{nl} + eV(r_{ws}))] \end{aligned} \quad (3.169)$$

avec :

$$D_{nl} = \frac{r_{ws}}{R_{nl}(r)} \frac{dR_{nl}(r)}{dr} \Big|_{r_{ws}} \quad (3.170)$$

Or,

$$\sum_{n,l,m} \tilde{L}_{nlm} = -E_{pot} \quad (3.171)$$

Le théorème du Viriel nous permet alors de connaître la pression au bord de la sphère de Wigner-Seitz, c'est à dire au point $r = r_{ws}$:

$$P = \frac{\hbar^2}{8\pi m} \sum_{n,l} 2(2l+1) f_{nl} [R_{nl}(r_{ws})]^2 \left[\frac{D_{nl}^2 + 2D_{nl} - l(l+1)}{r_{ws}^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(\epsilon_{nl} + eV(r_{ws})) \right] \quad (3.172)$$

avec

$$D_{nl} = \frac{r_{ws}}{R_{nl}(r)} \frac{dR_{nl}(r)}{dr} \Big|_{r_{ws}} \quad (3.173)$$

Etant donné que $y_{nl}(r) = rR_{nl}(r)$, il est aisé de vérifier que cette formule est équivalente à la formule 3.175 :

$$P = \sum_{n,l \in \text{liés}} f_{nl} \Pi_{k,l}(y_{nl}) \quad (3.174)$$

où :

$$\Pi_{k,l}(y_{nl}) = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{2(2l+1)}{4\pi r_{ws}^2} \cdot \left[\left(\frac{dy_{nl}}{dr} \right)^2_{r_{ws}} + \left[k^2 - \frac{l^2 + l + 1}{r_{ws}^2} \right] [y_{nl}(r_{ws})]^2 \right] \quad (3.175)$$

et $y_{nl}(r) = rR_{nl}(r)$.

Remarque 1 :

L'intégration par parties du terme K_1 écrit avec la fonction d'onde totale $\psi(\vec{r}) = rR_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$ nous donne :

$$\begin{aligned}
K_1 &= \frac{\hbar^2}{2m} \sum_s f_s \int_{\Omega} |\vec{\nabla} \psi_s|^2 d\vec{r} \\
&= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_s f_s \int_{\Omega} \psi_s \vec{\nabla}^2 \psi_s^* d\vec{r} + \sum_s f_s [\psi_s \vec{\nabla} \psi_s^*]_{\vec{0}}^{\vec{r}_{ws}}
\end{aligned} \tag{3.176}$$

Si de plus des conditions au bord du type *Neumann* sont imposées :

$$\vec{\nabla} \psi_s(\vec{r}_{ws}) = 0$$

ou encore des conditions au bord du type *Dirichlet* :

$$\psi_s(\vec{r}_{ws}) = 0$$

la somme de K_1 et K_2 peut alors s'écrire :

$$\begin{aligned}
K_1 + K_2 &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_s f_s \int_{\Omega} \psi_s \vec{\nabla}^2 \psi_s^* d\vec{r} - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_s f_s \int_{\Omega} \psi_s^* \vec{\nabla}^2 \psi_s d\vec{r} \\
&= 2E_{cin}
\end{aligned} \tag{3.177}$$

où E_{cin} est l'énergie cinétique. Dans notre cas, aucune de ces deux conditions n'est remplie. La forme "standard" du théorème du Viriel :

$$3P\Omega = 2E_{cin} + E_{pot} \tag{3.178}$$

n'est donc pas utilisable ici et il faut calculer les deux termes K_1 et K_2 .

Remarque 2 :

La pression relativiste peut s'écrire, dans le cadre de l'approximation de Pauli [23] :

$$P_{liés} = \sum_{n,l \in lies} \frac{f_{nl}}{1 + \epsilon_{nl}/2E_0} \Pi_{k,l}(y_{n,l}) \tag{3.179}$$

où E_0 est l'énergie de masse et $\Pi_{k,l}(y_{nl})$ le terme défini précédemment. Ainsi l'expression relativiste de la pression diffère de l'expression non-relativiste par un unique coefficient multiplicatif qui, dans la quasi-totalité des cas qui nous concernent, est très proche de 1 (voir table 3.3). Il faudrait s'intéresser à des éléments très lourds et des densités élevées pour observer des différences relativement importantes. Cependant, même dans ces cas, la contribution des électrons liés à la pression est très faible.

| Supraconfiguration | $P_{liés}$ non relativiste | $P_{liés}$ relativiste |
|----------------------|----------------------------|------------------------|
| $(1s)^2(2s)^2(2p)^6$ | $-1.9087.10^{-4}$ | $-1.9088.10^{-4}$ |
| $(1s)^2(2s)^2(2p)^5$ | $-4.6619.10^{-5}$ | $-4.6623.10^{-5}$ |
| $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$ | $-1.0626.10^{-5}$ | $-1.0627.10^{-5}$ |
| $(1s)^2(2s)^1(2p)^6$ | $-5.8518.10^{-5}$ | $-5.8522.10^{-5}$ |
| $(1s)^2(2s)^2(2p)^3$ | $-2.2701.10^{-6}$ | $-2.2704.10^{-6}$ |
| $(1s)^2(2s)^1(2p)^5$ | $-1.3887.10^{-5}$ | $-1.3888.10^{-5}$ |
| $(1s)^2(2s)^1(2p)^4$ | $-3.0863.10^{-6}$ | $-3.0867.10^{-6}$ |
| $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$ | $-4.5311.10^{-7}$ | $-4.5318.10^{-7}$ |
| $(1s)^2(2s)^1(2p)^3$ | $-6.4037.10^{-7}$ | $-6.4046.10^{-7}$ |

TAB. 3.3 – Comparaison entre l'expression non-relativiste et l'expression relativiste de la pression (Mb) des électrons liés pour le plasma d'aluminium à la densité de $2.7g/cm^3$ et la température de $20eV$

Ainsi, la pression dérivée du tenseur des contraintes est compatible avec le théorème du Viriel. Cependant, rien ne permet de dire que cette pression "mécanique" que nous venons d'introduire est égale à la pression thermodynamique (dérivée de l'énergie libre). D'autre part, le théorème du viriel que nous avons obtenu à partir de l'équation de Schrödinger semble se présenter sous une forme différente de celle de l'équation 3.178, à moins d'imposer des conditions aux limites particulières aux fonctions d'onde. Imposer de telles contraintes revient à localiser les contributions K_1 et K_2 que nous avons introduites. En réalité, le théorème du Viriel obtenu à partir de l'équation de Schrödinger n'est pas différent de celui de l'équation 3.178. Il est simplement formulé différemment. En effet, dans le cas du gaz d'électrons libres (c'est-à-dire si le potentiel est nul), on retrouve une formule identique à celle que nous avons obtenue dans le cadre du modèle Thomas-fermi. Nous avons vu que la pression peut s'écrire sous la forme :

$$P_{liés} = \sum_{n,l \in liés} f_{nl} \Pi_{k,l}(y_{nl}) \quad (3.180)$$

où :

$$\Pi_{k,l}(y_{nl}) = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{2(2l+1)}{4\pi r_{ws}^2} \cdot \left[\left[\frac{dy_{nl}}{dr} \right]_{r_{ws}}^2 + \left[k^2 - \frac{l^2 + l + 1}{r_{ws}^2} \right] [y_{nl}(r_{ws})]^2 \right] \quad (3.181)$$

L'application de cette équation aux électrons libres s'écrit :

$$P_{libres} = \int_0^\infty d\epsilon \sum_l f(\epsilon, \mu) \frac{\hbar^2}{2m} \frac{2(2l+1)}{4\pi r_{ws}^2} \cdot \left[\left[\frac{dy_{\epsilon,l}}{dr} \right]_{r_{ws}}^2 + \left[k^2 - \frac{l^2 + l + 1}{r_{ws}^2} \right] [y_{\epsilon,l}(r_{ws})]^2 \right] \quad (3.182)$$

Si le potentiel est nul, $y(r)$ s'écrit :

$$y_{\epsilon,l}(r) = \sqrt{\frac{2m}{\pi p}} pr j_l(pr) \quad (3.183)$$

où $p = \sqrt{2m\epsilon}$. L'expression devient alors, avec $z = pr$:

$$P_{libres} = \frac{\hbar^2}{24\pi m} \int_0^\infty d\epsilon \frac{2m}{\pi p} p^4 \sum_l f(\epsilon, \mu) 2(2l+1) \left[\left[\frac{dj_l(z)}{dz} \right]_{pr_{ws}}^2 + \frac{l(l+1)}{r_{ws}^2} [j_l(pr_{ws})]^2 + [j_l(pr_{ws})]^2 \right] \quad (3.184)$$

Les fonctions de Bessel sphériques j_l vérifient la relation :

$$\sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) j_l^2(z) = 1 \quad (3.185)$$

Par différentiation des deux membres de l'égalité 3.185, nous obtenons :

$$\sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) j_l(z) j_l'(z) = 0 \quad (3.186)$$

et en dérivant les deux membres de l'égalité 3.186, nous obtenons :

$$\sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) j_l'(z) j_l'(z) = - \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) j_l(z) j_l''(z) \quad (3.187)$$

Les fonctions de Bessel j_l vérifient l'équation :

$$-j_l''(z) + \frac{2}{z} j_l'(z) + \left(1 - \frac{l(l+1)}{z^2}\right) j_l(z) = 0 \quad (3.188)$$

L'introduction de l'expression de j_l'' issue de l'équation 3.188 permet d'écrire l'équation 3.187 sous la forme :

$$\sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) j_l'(z) j_l'(z) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \left[\frac{2}{z} j_l(z) j_l'(z) + \left(1 - \frac{l(l+1)}{z^2}\right) j_l^2(z) \right] \quad (3.189)$$

$$\sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) j_l'(z) j_l'(z) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \left(1 - \frac{l(l+1)}{z^2}\right) j_l^2(z) \quad (3.190)$$

d'où :

$$2 \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \left[j_l'(z) j_l'(z) + \frac{l(l+1)}{z^2} j_l^2(z) + j_l^2(z) \right] = 4 \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) j_l^2(z) = 4 \quad (3.191)$$

La pression s'exprime alors par la formule suivante :

$$P_{libres} = \frac{(2mk_B T)^{5/2}}{6m\pi^2 \hbar^3} I_{3/2}(0, \eta) \quad (3.192)$$

où $I_{3/2}(x_0, t) = \int_{x_0}^{\infty} \frac{x^{3/2}}{1+\exp(x-t)} dx$ et $\eta = \frac{\mu}{k_B T}$. Il s'agit bien de la formule de la pression 3.155 obtenue par le modèle Thomas-Fermi appliquée au gaz d'électrons libres ($V(r) = 0$). La formule du théorème du Viriel dérivée de l'équation de Schrödinger est certes différente du théorème du Viriel "classique", mais elle permet de retrouver la formule de la pression pour le gaz d'électrons libres. Le théorème du Viriel "quantique" tel qu'il se formule ici est simplement plus restrictif puisqu'il ne présage pas du comportement des fonctions d'onde au bord de la sphère ionique. Il

est un témoignage d'une limitation du modèle de la sphère ionique et de la description différente des électrons libres (Thomas-Fermi) et des électrons liés (Schrödinger). Rien ne nous permet de prétendre que la pression qu'il nous donne est identique à la pression thermodynamique (dérivée de l'énergie libre).

Calcul de la contribution de l'échange-corrélation à la pression

Nous avons considéré la contribution des électrons libres à la pression, calculée dans l'approximation Thomas-Fermi, et la contribution des électrons liés, calculée par le tenseur des contraintes. La dernière contribution à considérer, d'après l'équation 3.120, est la pression d'échange-corrélation. Nous avons montré que la pression des électrons liés pouvait être obtenue à partir du théorème du viriel 3.162. Il est possible, comme nous allons le voir, de réécrire ce théorème de manière à ce qu'il inclue les effets d'échange-corrélation.

Lien avec le théorème du Viriel Le théorème du Viriel incluant les effets d'échange-corrélation s'écrit [64, 54, 56] :

$$K_1 + K_2 + E_{pot} = 3\Omega[P - en(r_{ws})V_{xc}(r_{ws})] + e \int_0^{r_{ws}} V_{xc} \frac{d(r^3 n(r))}{dr} 4\pi dr \quad (3.193)$$

d'où :

$$P_{xc} = -en(r_{ws})V_{xc}(r_{ws}) + \frac{e}{3\Omega} \int_0^{r_{ws}} V_{xc} \frac{d(r^3 n(r))}{dr} 4\pi dr \quad (3.194)$$

Cette expression est valable aussi bien dans l'approximation LDA (Local Density Approximation) que dans l'approximation GGA (Generalized Gradient Approximation) [64]. Dans l'approximation LDA, l'énergie libre d'échange-corrélation s'écrit :

$$F_{xc}^{LDA} = \int_{\Omega} f_{xc}^{LDA}(n) d\vec{r} \quad (3.195)$$

et le potentiel d'échange-corrélation :

$$-eV_{xc}^{LDA} = \frac{df_{xc}^{LDA}(n)}{dn} \quad (3.196)$$

soit encore :

$$-eV_{xc}^{LDA} \frac{dn}{dr} = \frac{df_{xc}^{LDA}(n)}{dr} \quad (3.197)$$

On obtient alors l'expression :

$$P_{xc} = [-neV_{xc}^{LDA} - f_{xc}^{LDA}]_{r=r_{ws}} \quad (3.198)$$

Comparaison entre la pression d'échange-corrélation analytique de Perrot et la pression d'échange-corrélation issue du modèle d'Iyetomi et Ichimaru Il peut être intéressant de disposer d'une expression de la fonctionnelle d'échange-corrélation qui nous donne facilement (analytiquement) accès à la pression P_{xc} et qui serait une extrapolation acceptable (à température non nulle) de la fonctionnelle d'échange de Kohn-Sham [59]. La difficulté de la tâche réside dans le fait qu'on ne peut pas traiter seulement les effets d'échange : il est indispensable de tenir compte des effets de corrélation afin d'éviter des comportements anormaux de la chaleur spécifique à volume constant C_v pour les basses températures. Cette question demeure ouverte. Horowitz et Thieberger [48] ont montré que la contribution de l'échange à la chaleur spécifique est dominée par le terme linéaire en température et que cette contribution doit être annulée par d'autres contributions à la chaleur spécifique. Perrot [78] a proposé la forme suivante pour $\tilde{F}_{xc}(n) = nF_{xc}(n)$ (en unités atomiques⁴ ($m = \hbar = e = 1$)) :

$$\tilde{F}_{xc}(n) = -\frac{1}{2}\pi\beta n^2 \tanh[a_0 y^{-2/3} + b_0 y^{-2}] \quad (3.199)$$

avec $y = \frac{\pi^2}{\sqrt{2}}\beta^{3/2}n$, $a_0 = \frac{1}{4}(3\sqrt{2})^{4/3}$ et $b_0 = \frac{27}{16}$. La pression d'échange-corrélation s'écrit alors, en unités atomiques :

$$P_{xc} = -\frac{\pi^2\beta n^2}{2} \tanh[X(n)] + \frac{\pi^2 n^3}{3\sqrt{2}}\beta^{5/2} \frac{[a_0 y^{-5/3} + 3b_0 y^{-2}]}{\cosh^2(X(n))} \quad (3.200)$$

avec $X(n) = a_0 y^{-2/3} + b_0 y^{-3}$.

| Supraconfiguration | P_{xc} (Perrot) (u.a.) | P_{xc} (Ichimaru) (u.a.) |
|-----------------------------------|--------------------------|----------------------------|
| $(1s2s2p)^{10}(3s)^2(3p)^6(3d)^5$ | $-6.11.10^{-3}$ | $-6.92.10^{-3}$ |
| $(1s2s2p)^{10}(3s)^2(3p)^6(3d)^4$ | $-8.17.10^{-3}$ | $-8.39.10^{-3}$ |
| $(1s2s2p)^{10}(3s)^2(3p)^6(3d)^6$ | $-1.06.10^{-2}$ | $-1.00.10^{-2}$ |
| $(1s2s2p)^{10}(3s)^2(3p)^6(3d)^3$ | $-8.19.10^{-3}$ | $-8.41.10^{-3}$ |
| $(1s2s2p)^{10}(3s)^2(3p)^5(3d)^5$ | $-1.07.10^{-2}$ | $-1.00.10^{-2}$ |
| $(1s2s2p)^{10}(3s)^2(3p)^5(3d)^4$ | $-6.13.10^{-3}$ | $-6.94.10^{-3}$ |
| $(1s2s2p)^{10}(3s)^2(3p)^6(3d)^7$ | $-1.35.10^{-2}$ | $-1.17.10^{-2}$ |
| $(1s2s2p)^{10}(3s)^2(3p)^5(3d)^6$ | $-1.35.10^{-2}$ | $-1.17.10^{-2}$ |
| $(1s2s2p)^{10}(3s)^2(3p)^5(3d)^3$ | $-1.67.10^{-2}$ | $-1.34.10^{-2}$ |

TAB. 3.4 – Comparaison entre la pression (u.a.) d'échange-corrélation donnée par la formule analytique de Perrot et la pression d'échange-corrélation issue des formules d'Iyetomi et Ichimaru pour le plasma de nickel à la densité de $10g/cm^3$ et la température de $25eV$

A faible température, les pressions calculées par les deux modèles sont relativement proches, comme l'indique la table 3.4. En fait, lorsque la température est très faible, les deux modèles tendent vers l'expression de l'échange de Kohn-Sham [59].

⁴ $Pressure(Mb) \approx 290 \times Pressure(u.a.)$

| Supraconfiguration | P_{xc} (Perrot) (u.a.) | P_{xc} (Ichimaru) (u.a.) |
|----------------------------------|--------------------------|----------------------------|
| $(1s2s)^4(2p)^6(3s)(3p)^2(3d)^3$ | $-1.00.10^{-2}$ | $-2.03.10^{-2}$ |
| $(1s2s)^4(2p)^6(3s)(3p)^3(3d)^3$ | $-8.60.10^{-3}$ | $-1.80.10^{-2}$ |
| $(1s2s)^4(2p)^6(3s)(3p)^2(3d)^2$ | $-1.16.10^{-2}$ | $-2.26.10^{-2}$ |
| $(1s2s)^4(2p)^6(3s)(3p)^3(3d)^2$ | $-1.00.10^{-2}$ | $-2.02.10^{-2}$ |
| $(1s2s)^4(2p)^6(3s)(3p)^2(3d)^4$ | $-8.60.10^{-3}$ | $-1.80.10^{-2}$ |
| $(1s2s)^4(2p)^6(3s)(3p)^3(3d)^4$ | $-7.22.10^{-3}$ | $-1.58.10^{-2}$ |
| $(1s2s)^4(2p)^6(3s)(3p)^2(3d)^1$ | $-1.33.10^{-2}$ | $-2.49.10^{-2}$ |
| $(1s2s)^4(2p)^6(3s)(3p)^2(3d)^3$ | $-1.16.10^{-2}$ | $-2.26.10^{-2}$ |
| $(1s2s)^4(2p)^6(3s)(3p)^3(3d)^1$ | $-1.16.10^{-2}$ | $-2.26.10^{-2}$ |

TAB. 3.5 – Comparaison entre la pression (u.a.) d'échange-corrélation donnée par la formule analytique de Perrot et la pression d'échange-corrélation issue des formules d'Iyetomi et Ichimaru pour le plasma de nickel à la densité de $10g/cm^3$ et la température de $100eV$

A température plus élevée (voir table 3.5), les pressions sont très différentes. La pression donnée par le modèle d'Iyetomi et Ichimaru [53] est plus élevée que celle issue du modèle analytique proposé par Perrot [78]. En fait cette dernière atteint très vite sa valeur asymptotique, qui correspond à la valeur asymptotique de l'échange. Elle ne prend pas en compte les effets de corrélation correctement (voir *annexe G*), et n'est valable qu'à très faible température.

La méthode d'Iyetomi et Ichimaru, même si elle est complexe à mettre en oeuvre et si elle ne fournit pas d'expression analytique, est meilleure pour décrire les effets d'échange-corrélation à haute température.

Cela illustre d'autre part le fait que les effets d'échange sont plutôt des effets de basse température, qui disparaissent plus rapidement que les effets de corrélation lorsque la température augmente.

3.3.6 Ionisation par pression

Définition

Dans les plasmas de forte densité (c'est-à-dire dans lesquels la pression électronique est élevée), une augmentation brutale du degré d'ionisation peut se produire. Cet effet est appelé "ionisation par pression" [23]. Dans le modèle de l'atome confiné, l'ionisation par pression s'exprime par le fait que le potentiel, ayant une portée finie, est caractérisé par un nombre fini d'états liés [5]. Ainsi, l'ionisation par pression se traduit par la disparition d'un état propre. Le mécanisme de cette ionisation diffère de l'ionisation "usuelle" due à la température. A forte densité les interactions coulombiennes des électrons liés des sous-couches externes des atomes ou des ions avec les particules libres environnantes (électrons ou ions) ou les particules libres polarisables (atomes ou clusters) occasionnent une diminution de leur énergie de liaison. Qualitativement, une interprétation possible consiste à dire qu'une sous-couche est ionisée par pression lorsque l'abaissement d'énergie du continuum, dû à l'interaction avec le plasma environnant, devient égal à son énergie de liaison.

Une autre manière d'interpréter ce phénomène qualitativement est de dire qu'un électron cesse d'être lié lorsque le "champ des plus proches voisins" de Holtzmark [25] $F_0 = \frac{Ze^2}{r_{ws}^2}$ devient

égal à l'énergie d'attraction du noyau de l'état en question. Dans notre approche, pourtant, les interactions ioniques sont en principe absentes. Le traitement de l'ionisation par pression provient du fait que nous utilisons la pression électronique totale à laquelle tous les ions du plasma contribuent.

Le rayon de Wigner-Seitz est relié à la densité de matière par la formule :

$$\frac{4}{3}\pi r_{ws}^3 n_i = 1 \quad (3.201)$$

où r_{ws} est le rayon de Wigner-Seitz et n_i la densité de matière. Une augmentation de la densité implique une diminution du rayon de la sphère de Wigner-Seitz. En fait, lorsque la densité ionique est suffisamment élevée, les fonctions d'onde des électrons liés commencent à "sortir" de la sphère. En d'autres termes, la densité d'électrons liés n'est pas nulle à la frontière de la cellule ionique. Pour cette raison, il s'avère inévitable de prendre en compte la densité d'électrons liés au bord de la sphère ionique dans la pression d'échange-corrélation. Ainsi, les électrons liés contribuent à la densité au bord de la sphère ionique et par conséquent à la pression via l'échange-corrélation. D'autre part, comme nous l'avons démontré précédemment (équation 3.120), il y a un terme dans la pression provenant directement des fonctions d'onde des électrons liés.

Charge moyenne réelle du plasma

La charge réelle d'une supraconfiguration Ξ est définie par :

$$Q_{\Xi}^{réelle} = Z - \sum_{\sigma \in \Xi} \sum_{k \in \sigma} g_k f_k \int_0^{r_{ws}} |\psi_k(\vec{r})|^2 4\pi r^2 dr \quad (3.202)$$

Etant donné que dans notre modèle les fonctions d'onde d'électrons liés sont normalisées non pas seulement dans la sphère de Wigner-Seitz mais dans tout l'espace, on a $Q_{\Xi}^{réelle} > Q_{\Xi}$, avec Q_{Ξ} la charge entière de la supraconfiguration⁵. La charge réelle d'un ion i est donc :

$$Z_i^{réelle} = \sum_{\Xi \in i} W_{\Xi} Q_{\Xi}^{réelle} \quad (3.203)$$

et la charge réelle moyenne du plasma est la moyenne des $Z_i^{réelle}$ sur tous les ions du plasma.

| T (eV) | 5 | 25 | 50 | 75 | 100 | 150 | 250 | 500 |
|----------------------------------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Z^* (densité constante) | 1.840 | 5.883 | 9.659 | 12.594 | 14.660 | 18.869 | 20.789 | 23.665 |
| Z^* réelle(densité constante) | 1.846 | 5.886 | 9.662 | 12.597 | 14.663 | 18.870 | 20.789 | 23.670 |
| Z^* (pression constante) | 1.856 | 5.867 | 9.653 | 12.594 | 14.654 | 18.864 | 20.785 | 23.643 |
| Z^* réelle(pression constante) | 1.871 | 5.875 | 9.657 | 12.597 | 14.657 | 18.865 | 20.786 | 23.650 |

TAB. 3.6 – Charge moyenne et charge moyenne réelle du plasma de nickel à la densité de $0.1g/cm^3$ pour différentes valeurs de la température dans l'approche à volume constant et dans l'approche à pression constante

⁵ $\int_0^{r_{ws}} |\psi_k(\vec{r})|^2 d\vec{r} < \int_0^{\infty} |\psi_k(\vec{r})|^2 d\vec{r}$, soit $\int_0^{r_{ws}} |\psi_k(\vec{r})|^2 d\vec{r} < 1$, et donc $Q_{\Xi}^{réelle} > Q_{\Xi}$, avec Q_{Ξ} la charge entière "nominale" de la supraconfiguration.

| T (eV) | 25 | 75 | 100 | 150 | 250 | 500 |
|----------------------------------|-------|-------|--------|--------|--------|-------|
| Z^* (densité constante) | 5.708 | 9.129 | 10.468 | 12.866 | 14.714 | 20.50 |
| Z^* réelle(densité constante) | 5.767 | 9.388 | 10.486 | 13.020 | 15.759 | 20.51 |
| Z^* (pression constante) | 5.495 | 8.909 | 10.488 | 12.890 | 15.692 | 20.51 |
| Z^* réelle(pression constante) | 5.589 | 9.181 | 10.631 | 12.993 | 15.742 | 20.52 |

TAB. 3.7 – Charge moyenne et charge moyenne réelle du plasma de nickel à la densité de $10g/cm^3$ pour différentes valeurs de la température dans l’approche à volume constant et dans l’approche à pression constante

Il est équivalent ici d’utiliser l’appellation “approche à volume constant” ou “approche à densité constante”. Dans le cas où la densité est de $0.1g/cm^3$, la charge moyenne (ou charge effective) réelle du plasma est relativement peu différente de la charge moyenne (voir table 3.6). En revanche, à une densité de $10g/cm^3$, des différences significatives apparaissent (voir table 3.7). Cela est dû au fait que, lorsque la densité de matière du plasma augmente, la charge réelle des ions peut s’avérer notablement différente de la charge entière qui les caractérisait, comme nous le verrons au *sous-chapitre 3.4.1*. Ce résultat est intéressant, car il peut nous renseigner sur les ions qui sont bien définis dans notre modèle. D’autre part, cela nous rappelle que dans notre nouvelle approche, les objets “ions” à considérer ne sont plus les mêmes que dans l’approche standard dans laquelle tous les ions (et les supraconfigurations) ont le même rayon de Wigner-Seitz. Par exemple, le nombre de sous-couches d’électrons liés d’un ion peut être différent de celui de la méthode standard. Comme nous allons le voir plus loin, dans notre nouvelle approche l’ionisation par pression d’une sous-couche a lieu pour chaque ion séparément. Son effet se limite donc en principe à une charge ionique à la fois. Cela doit pouvoir permettre de mieux traiter les effets d’ionisation par pression.

3.4 Distributions ioniques et spectres de photo-absorption

3.4.1 Egalisation de la pression avec prise en compte du terme de travail

Distributions ioniques et charge moyenne du plasma

L’objectif principal de notre nouvelle approche était de vérifier la validité de la thermodynamique fondée sur l’approche des supraconfigurations écrantées utilisée dans le code *SCO* [20, 21]. Dans ce code, toutes les supraconfigurations sont prises en compte avec la même densité plasma, c’est-à-dire ont le même volume de Wigner-Seitz. Il est clair que le fait qu’elles aient le même volume implique des valeurs différentes de la pression pour des supraconfigurations différentes. En fait, il s’avère que la pression au bord de la sphère ionique dépend du nombre d’électrons dans la sphère, et par là-même de la charge de l’ion. Ainsi dans ce modèle, tous les ions ont des pressions différentes, ce qui n’est pas cohérent du point de vue thermodynamique. Il est pertinent de se poser la question de savoir si une telle approche donne tout de même des résultats cohérents du point de vue du calcul des sections efficaces de photo-absorption.

Dans les exemples choisis nous considérons trois cas : plasma d’aluminium à la température de $20eV$ et la densité de $2.7g/cm^3$ (voir tables 3.8 et 3.11), plasma de nickel à la température de

100eV et la densité de $1g/cm^3$ (voir tables 3.9 et 3.12) et plasma de samarium à la température de 50eV et à la densité de $0.1g/cm^3$ (voir tables 3.10 et 3.13).

| | Ω constant | P constante |
|------------------------|-------------------|---------------|
| Pression (<i>Mb</i>) | 4.993 | 4.924 |
| Densité (g/cm^3) | 2.7 | 1.360 - 3.013 |
| Charge eff. | 3.4101 | 3.3610 |
| Charge eff. réelle | 3.4103 | 3.3657 |
| Var. rel. pres. | 0.146 | 0 |
| Var. rel. vol. | 0 | 0.147 |

TAB. 3.8 – Pression, densité, charge effective, charge effective réelle, variance relative de la pression et variance relative du volume pour le plasma d'aluminium à la température de 20eV et la densité de $2.7g/cm^3$. A pression constante, c'est le domaine de variation des densités ioniques qui est mentionné.

| | Ω constant | P constante |
|------------------------|-------------------|---------------|
| Pression (<i>Mb</i>) | 18.01 | 18.109 |
| Densité (g/cm^3) | 1.0 | 0.696 - 1.650 |
| Charge eff. | 12.2376 | 12.2937 |
| Charge eff. réelle | 12.2422 | 12.2989 |
| Var. rel. pres. | 0.104 | 0 |
| Var. rel. vol. | 0 | 0.105 |

TAB. 3.9 – Pression, densité, charge effective, charge effective réelle, variance relative de la pression et variance relative du volume pour le plasma de nickel à la température de 100eV et la densité de $1.0g/cm^3$. A pression constante, c'est le domaine de variation des densités ioniques qui est mentionné.

| | Ω constant | P constante |
|------------------------|-------------------|---------------|
| Pression (<i>Mb</i>) | 0.385 | 0.378 |
| Densité (g/cm^3) | 0.1 | 0.076 - 0.127 |
| Charge eff. | 13.0631 | 12.8214 |
| Charge eff. réelle | 13.0648 | 12.8227 |
| Var. rel. pres. | 0.084 | 0 |
| Var. rel. vol. | 0 | 0.083 |

TAB. 3.10 – Pression, densité, charge effective, charge effective réelle, variance relative de la pression et variance relative du volume pour le plasma de samarium à la température de 50eV et la densité de $0.1g/cm^3$. A pression constante, c'est le domaine de variation des densités ioniques qui est mentionné.

L'approche standard sera appelée désormais "approche à densité constante" (ou "approche à

volume constant”) et notre méthode, c’est-à-dire la procédure auto-cohérente d’ajustement des rayons de Wigner-Seitz par égalisation de la pression ”approche à pression constante”. Rappelons que pour réduire le nombre d’équations à considérer, nous regroupons les supraconfigurations en ions. Dans presque tous les cas, la méthode de Newton s’avère converger rapidement (une dizaine d’itérations pour une précision d’un millièrme de pour cent sur la valeur de la pression). Les tables 3.8, 3.9 et 3.10 montrent que dans les deux approches, la pression moyenne et la charge moyenne du plasma ne sont pas très différentes, excepté pour le cas de l’aluminium ou la densité est relativement importante. Il est intéressant de noter que les variances relatives définies par :

$$\sigma_R(X) = \frac{\sqrt{\langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2}}{\langle X \rangle} \quad (3.204)$$

de la pression et de la densité sont très similaires.

| | Ion Z=3 | | Ion Z=4 | |
|-------------------------|-----------------|---------------|----------------|---------------|
| | Vol. const. | Press. const. | Vol. const. | Press. const. |
| Pression (Mb) | 4.44 | 4.92 | 5.79 | 4.92 |
| Densité (g/cm^3) | 2.7 | 3.01 | 2.7 | 2.28 |
| Charge réelle | 3.000 | 3.000 | 4.011 | 4.013 |
| Variance de la pression | $4.89.10^{-16}$ | 0 | $4.89.10^{-8}$ | 0 |

| | Ion Z=5 | | Ion Z=6 | |
|-------------------------|----------------|---------------|----------------|---------------|
| | Vol. const. | Press. const. | Vol. const. | Press. const. |
| Pression (Mb) | 7.12 | 4.92 | 8.42 | 4.92 |
| Densité (g/cm^3) | 2.7 | 1.85 | 2.7 | 1.56 |
| Charge réelle | 5.000 | 5.000 | 6.000 | 6.000 |
| Variance de la pression | $6.84.10^{-9}$ | 0 | $4.96.10^{-8}$ | 0 |

| | Ion Z=7 | |
|-------------------------|----------------|---------------|
| | Vol. const. | Press. const. |
| Pression (Mb) | 9.70 | 4.92 |
| Densité (g/cm^3) | 2.7 | 1.36 |
| Charge réelle | 7.000 | 7.000 |
| Variance de la pression | $4.22.10^{-7}$ | 0 |

TAB. 3.11 – Pression, densité, charge réelle et variance de la pression pour le plasma d'aluminium à la température de $20eV$ et la densité de $2.7g/cm^3$

| | Ion Z=8 | | Ion Z=9 | |
|-------------------------|----------------|---------------|----------------|---------------|
| | Vol. const. | Press. const. | Vol. const. | Press. const. |
| Pression (Mb) | 12.11 | 17.925 | 13.54 | 17.925 |
| Densité (g/cm^3) | 1.0 | 1.48 | 1.0 | 1.33 |
| Charge réelle | 8.105 | 8.123 | 9.026 | 9.053 |
| Variance de la pression | $3.97.10^{-4}$ | 0 | $6.96.10^{-4}$ | 0 |

| | Ion Z=10 | | Ion Z=11 | |
|-------------------------|----------------|---------------|----------------|---------------|
| | Vol. const. | Press. const. | Vol. const. | Press. const. |
| Pression (Mb) | 14.93 | 17.925 | 16.31 | 17.925 |
| Densité (g/cm^3) | 1.0 | 1.21 | 1.0 | 1.10 |
| Charge réelle | 10.027 | 10.027 | 11.005 | 11.011 |
| Variance de la pression | $3.82.10^{-4}$ | 0 | $3.68.10^{-4}$ | 0 |

| | Ion Z=12 | | Ion Z=13 | |
|-------------------------|----------------|---------------|----------------|---------------|
| | Vol. const. | Press. const. | Vol. const. | Press. const. |
| Pression (Mb) | 17.69 | 17.925 | 19.05 | 17.925 |
| Densité (g/cm^3) | 1.0 | 1.01 | 1.0 | 0.94 |
| Charge réelle | 12.018 | 12.004 | 13.003 | 13.000 |
| Variance de la pression | $3.38.10^{-4}$ | 0 | $2.54.10^{-4}$ | 0 |

| | Ion Z=14 | | Ion Z=15 | |
|-------------------------|----------------|---------------|----------------|---------------|
| | Vol. const. | Press. const. | Vol. const. | Press. const. |
| Pression (Mb) | 20.41 | 17.925 | 21.75 | 17.925 |
| Densité (g/cm^3) | 1.0 | 0.87 | 1.0 | 0.82 |
| Charge réelle | 14.000 | 14.002 | 15.000 | 15.000 |
| Variance de la pression | $1.77.10^{-4}$ | 0 | $1.09.10^{-4}$ | 0 |

| | Ion Z=16 | | Ion Z=17 | |
|-------------------------|----------------|---------------|----------------|---------------|
| | Vol. const. | Press. const. | Vol. const. | Press. const. |
| Pression (Mb) | 23.08 | 17.925 | 24.39 | 17.925 |
| Densité (g/cm^3) | 1.0 | 0.77 | 1.0 | 0.73 |
| Charge réelle | 16.000 | 16.000 | 17.000 | 17.000 |
| Variance de la pression | $5.68.10^{-9}$ | 0 | $2.14.10^{-8}$ | 0 |

TAB. 3.12 – Pression, densité, charge effective, charge effective réelle et variance de la pression pour les ionicités du plasma de nickel à la température de $100eV$ et la densité de $1.0g/cm^3$

| | Ion Z=9 | | Ion Z=10 | |
|----------------------|-------------|---------------|-------------|---------------|
| | Vol. const. | Press. const. | Vol. const. | Press. const. |
| Pression (Mb) | 0.27 | 0.377 | 0.30 | 0.377 |
| Densité (g/cm^3) | 0.1 | 0.140 | 0.1 | 0.126 |
| Charge réelle | 9.000 | 9.003 | 10.003 | 10.008 |

| | Ion Z=11 | | Ion Z=12 | |
|----------------------|-------------|---------------|-------------|---------------|
| | Vol. const. | Press. const. | Vol. const. | Press. const. |
| Pression (Mb) | 0.33 | 0.377 | 0.36 | 0.377 |
| Densité (g/cm^3) | 0.1 | 0.115 | 0.1 | 0.106 |
| Charge réelle | 10.002 | 11.007 | 12.002 | 12.000 |

| | Ion Z=13 | | Ion Z=14 | |
|----------------------|-------------|---------------|-------------|---------------|
| | Vol. const. | Press. const. | Vol. const. | Press. const. |
| Pression (Mb) | 0.38 | 0.377 | 0.41 | 0.377 |
| Densité (g/cm^3) | 0.1 | 0.098 | 0.1 | 0.092 |
| Charge réelle | 13.000 | 13.000 | 14.000 | 14.000 |

| | Ion Z=15 | | Ion Z=16 | |
|----------------------|-------------|---------------|-------------|---------------|
| | Vol. const. | Press. const. | Vol. const. | Press. const. |
| Pression (Mb) | 0.44 | 0.377 | 0.47 | 0.377 |
| Densité (g/cm^3) | 0.1 | 0.086 | 0.1 | 0.082 |
| Charge réelle | 15.000 | 15.000 | 16.000 | 16.000 |

| | Ion Z=17 | |
|----------------------|-------------|---------------|
| | Vol. const. | Press. const. |
| Pression (Mb) | 0.49 | 0.377 |
| Densité (g/cm^3) | 0.1 | 0.076 |
| Charge réelle | 17.000 | 16.999 |

TAB. 3.13 – Pression, densité, charge effective et charge effective réelle pour le plasma de samarium à la température de $50eV$ et la densité de $0.1g/cm^3$

Dans l'approche à densité constante, pour le plasma d'aluminium à la densité de $2.7g/cm^3$ et la température de $20eV$, les pressions ioniques varient de $4.44Mb$ pour l'ion de charge 3 à $9.70Mb$ pour l'ion de charge 7 (voir table 3.11). Un tel écart de pressions dans un milieu à l'équilibre est inimaginable du point de vue physique. De plus, les ions semblent être bien définis, puisque leurs charges réelles sont peu différentes de leurs charges entières. La seule différence est pour

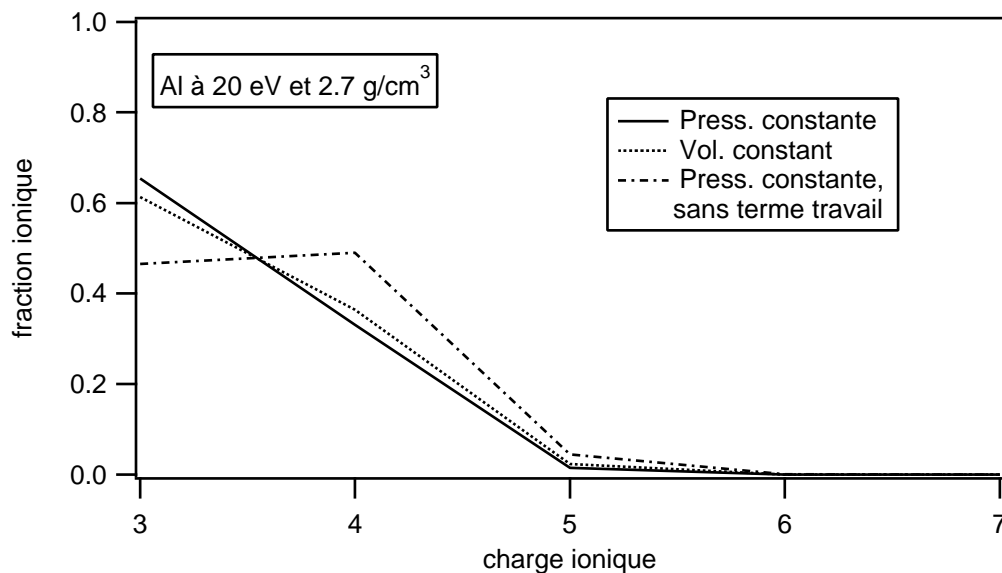


FIG. 3.4 – Distribution des probabilités ioniques pour le plasma d'aluminium à la température de $2.7g$ et la densité de $20eV$ pour la méthode à volume constant, à pression constante, et à pression constante sans le terme de travail $P\Omega_{\Xi}$ dans la probabilité des supraconfigurations

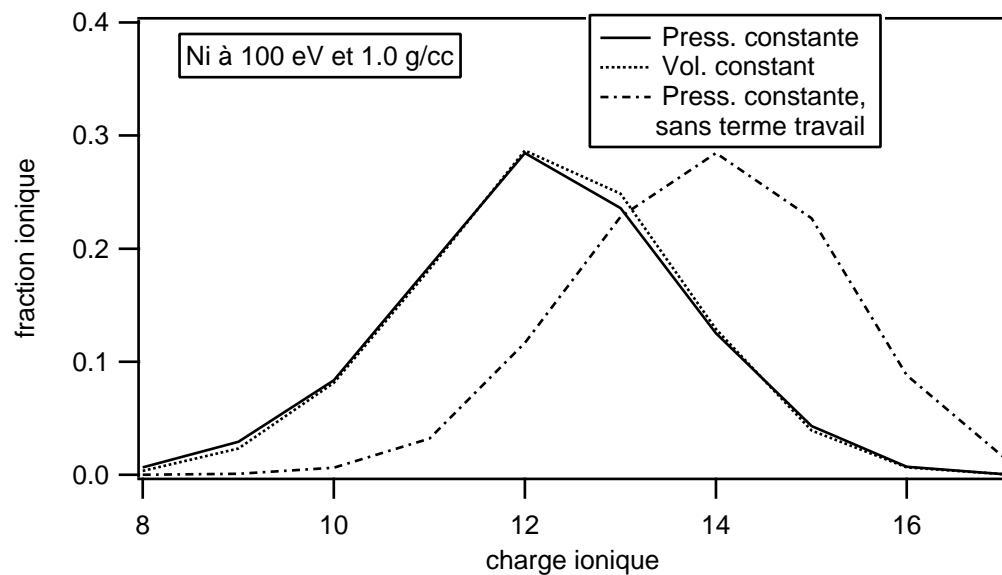


FIG. 3.5 – Distribution des probabilités ioniques pour le plasma de nickel à la densité de $1.0g$ et la température de $100eV$ pour la méthode à volume constant, à pression constante, et à pression constante sans le terme de travail $P\Omega_{\Xi}$ dans la probabilité des supraconfigurations

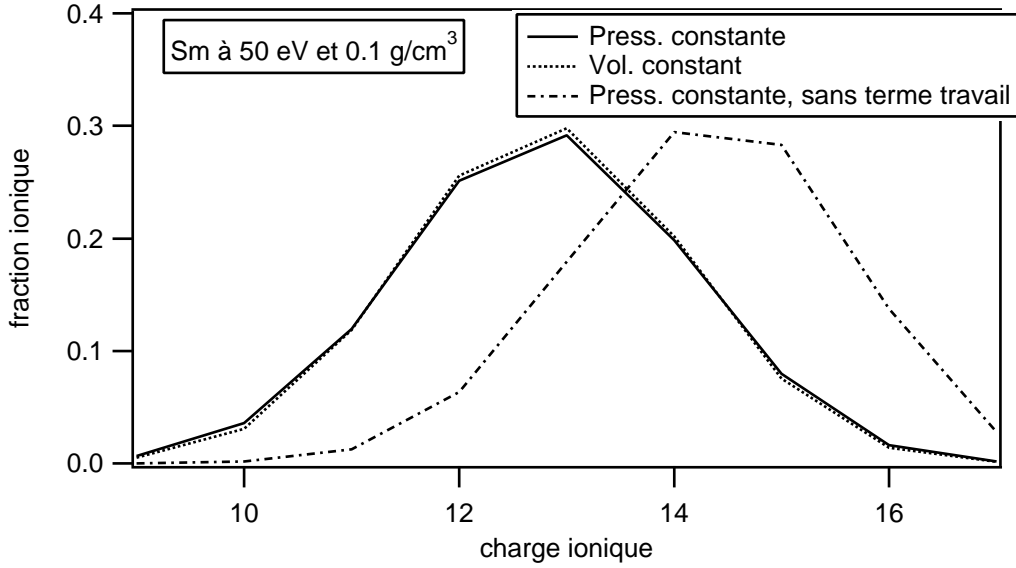


FIG. 3.6 – Distribution des probabilités ioniques pour le plasma de samarium à la densité de $0.1g/cm^3$ et la température de $50eV$ pour la méthode à volume constant, à pression constante, et à pression constante sans le terme de travail $P\Omega_{\Xi}$ dans la probabilité des supraconfigurations

l'ion 4 et elle est inférieure à 1 pour cent. Rappelons que cette différence est due au fait que les fonctions d'onde d'électrons liés peuvent sortir de la sphère ionique.

Dans l'approche à pression constante, les résultats indiquent que les densités ioniques varient de $3.01g/cm^3$ pour l'ion de charge 3 à $1.36g/cm^3$ pour l'ion de charge 7.

Dans le cas du plasma de nickel à la température de $100eV$ et la densité de $1.0g/cm^3$, les pressions dans l'approche à volume constant varient de $12.11Mb$ à $24.39Mb$. Notre nouvelle approche équilibre la pression à $17.925Mb$ avec des ions dont les densités partielles varient de $0.73g/cm^3$ à $1.48g/cm^3$ (voir table 3.12). Pour le dernier exemple (plasma de samarium à la température de $50eV$ et la densité de $0.1g/cm^3$, les pressions dans l'approche à volume constant varient de $0.27Mb$ à $0.79Mb$, soit une amplitude relative de variation du même ordre de grandeur que dans les cas des plasmas d'aluminium et de nickel. Notre nouvelle approche équilibre la pression à $0.377Mb$ avec des ions dont les densités partielles varient de $0.076g/cm^3$ à $0.140g/cm^3$ (voir table 3.13).

On peut ici remarquer que la distribution ionique obtenue dans le cadre de notre nouvelle approche thermodynamique est très proche de la distribution ionique de la méthode standard (voir figures 3.4, 3.5 et 3.6). Cela prouve que la méthode des supraconfigurations écrantées standard permet un traitement satisfaisant de la physique atomique des configurations. Notre traitement plus cohérent du point de vue thermodynamique confirme les prédictions de la méthode standard en terme de charge effective du plasma et constitue une certaine validation du calcul auto-cohérent des supraconfigurations avec densités ioniques toutes identiques. En effet, nous avons confirmé cette observation dans un grand nombre de cas où la densité n'était pas trop grande. Notre approche ouvre, cependant, des perspectives intéressantes dans l'application de la méthode des supraconfigurations à l'étude des équations d'état, perspectives qui étaient absentes dans l'approche standard.

En effet, lorsque la densité augmente, la notion de charge perd son sens pour certains ions et les phénomènes d'ionisation par pression entrent en scène. Des différences peuvent apparaître dans la forme et la position de la distribution des probabilités ioniques.

A titre d'illustration, il est intéressant, comme nous allons le constater ci-dessous, d'observer la distribution des probabilités ioniques obtenues dans l'approche à pression constante si les termes en $P\Omega_i$ sont supprimés artificiellement dans le facteur de Boltzmann des probabilités ioniques.

3.4.2 Importance et quantification du rôle du terme de travail $P\Omega_{\Xi}$ dans la probabilité boltzmannienne d'une supraconfiguration

Comme nous avons pu le constater à l'occasion de la présentation du modèle Thomas-Fermi, il est équivalent dans ce modèle de connaître la densité électronique au bord, le potentiel chimique ou la pression au bord. Déterminer l'une de ces trois grandeurs à partir d'une autre est un simple changement de variable faisant intervenir les fonctions exprimées par les intégrales de Fermi $I_{3/2}$, $I_{1/2}$ ou leurs fonctions réciproques.

Dans la quasi-totalité des situations, la contribution la plus importante à la pression dans notre modèle est la contribution Thomas-Fermi. il peut donc être tentant d'égaliser la densité électronique au bord de chaque sphère ionique sans modifier dans le même temps la formule de la probabilité d'une supraconfiguration, c'est-à-dire en utilisant toujours dans le facteur de Boltzmann l'énergie libre sans le terme de travail $P\Omega_{\Xi}$ 3.76. Cette modélisation, incorrecte certes du point de vue thermodynamique, permet de mesurer l'importance de l'effet du terme de travail $P\Omega_{\Xi}$ pour la distribution ionique (voir tables 3.14 et 3.15). L'impact de ce terme sur l'ionisation moyenne du plasma notamment est intéressant. A température constante, l'impact du terme de travail sur l'ionisation, que l'on peut quantifier par ΔZ^* , est une fonction croissante de la densité sur une large plage de densités et la différence de charge ΔZ^* peut prendre des valeurs significatives (de l'ordre de 1 degré de charge et même plus).

| Densité (g/cm^3) | $Z^*(\text{At. Moy.})$ | $Z^*(\Omega \text{ constant})$ | $Z^*(P \text{ constante sans } P\Omega_{\Xi})$ | ΔZ^* |
|----------------------|------------------------|--------------------------------|--|--------------|
| 0.004 | 17.50 | 17.53 | 17.83 | 0.30 |
| 0.01 | 16.99 | 17.04 | 17.56 | 0.52 |
| 0.1 | 14.60 | 14.68 | 15.97 | 1.29 |

TAB. 3.14 – Evolution de Z^* (charge effective du plasma) et $\Delta Z^* = Z^*(\text{Nouvelle méthode avec omission du terme de travail}) - Z^*(\text{Méthode standard})$ pour $T = 100eV$ et différentes valeurs de la densité pour le plasma de nickel. Les trois charges effectives sont proposées : celle obtenue par l'Atome Moyen, celle obtenue par la méthode standard des supraconfigurations, et celle obtenue par la méthode des supraconfigurations avec égalisation de la pression sans terme de travail dans le facteur de Boltzmann

| Densité (g/cm^3) | Z^* (At. Moy.) | Z^* (Ω constant) | Z^* (P constante sans $P\Omega_{\Xi}$) | ΔZ^* |
|----------------------|------------------|----------------------------|---|--------------|
| 0.0026 | 13.98 | 13.92 | 14.65 | 0.73 |
| 0.026 | 18.76 | 18.67 | 19.36 | 1.03 |
| 0.26 | 18.76 | 18.67 | 19.36 | 1.23 |
| 2.6 | 8.48 | 8.72 | 8.85 | 0.13 |

TAB. 3.15 – Evolution de Z^* (charge effective du plasma) et $\Delta Z^* = Z^*$ (Nouvelle méthode avec omission du terme de travail) - Z^* (Méthode standard) pour $T = 48eV$ et différentes valeurs de la densité pour le plasma de niobium. Les valeurs des trois charges effectives sont présentées : celle obtenue de l'Atome Moyen, celle obtenue par la méthode standard des supraconfigurations, et celle obtenue par la méthode des supraconfigurations avec égalisation de la pression sans terme de travail dans le facteur de Boltzmann

Ainsi, en réalité la prise en compte correcte du terme de travail supprime cette augmentation fictive de la charge réelle qui apparaît dans le modèle si nous voulions égaliser les valeurs au bord sans ce terme. Cela serait également vrai si, au lieu de la pression, l'égalisation portait sur la densité au bord. De toute manière, cette augmentation de la charge effective du plasma ne peut pas être cohérente du point de vue thermodynamique. En fait, il faut toujours tenir compte du terme de travail accompagnant les variations des volumes des ions du plasma sous l'effet de la pression électronique du plasma.

3.4.3 Spectres de photo-absorption

Calcul de la section efficace

La nouvelle approche thermodynamique a été implémentée dans le programme de supraconfigurations *SCO* [20] qui calcule les spectres de photo-absorption. La section efficace de photo-absorption mesure l'atténuation du champ de rayonnement par les processus de photo-absorption (transition entre deux niveaux liés dite *transition lié-lié*), de photo-ionisation (transition entre un niveau lié et un niveau libre dite *transition lié-libre*), de Bremstrahlung inverse et de diffusion Thomson (transition entre deux niveaux libres dite *transition libre-libre*). Dans le cadre de l'approximation dans laquelle le mélange des canaux peut être négligé (voir *chapitre 4*), chacun de ces processus contribue à la section efficace de photo-absorption par la formule :

$$\sigma(\omega) = \sigma^{(bb)}(\omega) + \sigma^{(bl)}(\omega) + \sigma^{(ll)}(\omega) \quad (3.205)$$

Les indices bb, bl et ll correspondent aux transitions lié-lié, lié-libre et libre-libre.

Dans la nouvelle version du programme un spectre est calculé séparément pour chaque ion en utilisant la densité obtenue pour cet ion et le spectre total est la somme des spectres partiels pondérés par les abondances respectives des différentes charges ioniques.

Les effets de relaxation

Les expressions de la fréquence de transition mentionnées précédemment pour un électron passant de l'état α à l'état β sont calculées comme différences entre l'énergie totale de l'état final et l'énergie totale de l'état initial. Ces énergies font apparaître des fonctions d'onde différentes, c'est-à-dire des intégrales de Slater [90] différentes. Pour cette raison, il n'est pas correct de

ne prendre en compte que les déterminants de Slater [31] de la configuration initiale, mais il faut ajouter une correction due au changement des intégrales de Slater. Cette correction a pour expression [20, 79] :

$$\begin{aligned} \Delta E_C^{\alpha \rightarrow \beta} = & \Delta I_\beta + \frac{1}{2} \sum_i (q_i^{(0)} - \delta_{i,\alpha}) (2\Delta V_{\beta i} - \Delta V_{ii} + 2\Delta I_i) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{ij} (q_i^{(0)} - \delta_{i,\alpha}) (q_j^{(0)} - \delta_{j,\alpha}) \Delta V_{ij} \end{aligned} \quad (3.206)$$

Les $q_i^{(0)}$ sont les occupations des sous-couches de la configuration initiale, et le vecteur ΔI et la matrice ΔV représentent les différences d'intégrales de Slater à un et deux électrons (voir *annexe A*).

Exemples de spectres de photo-absorption

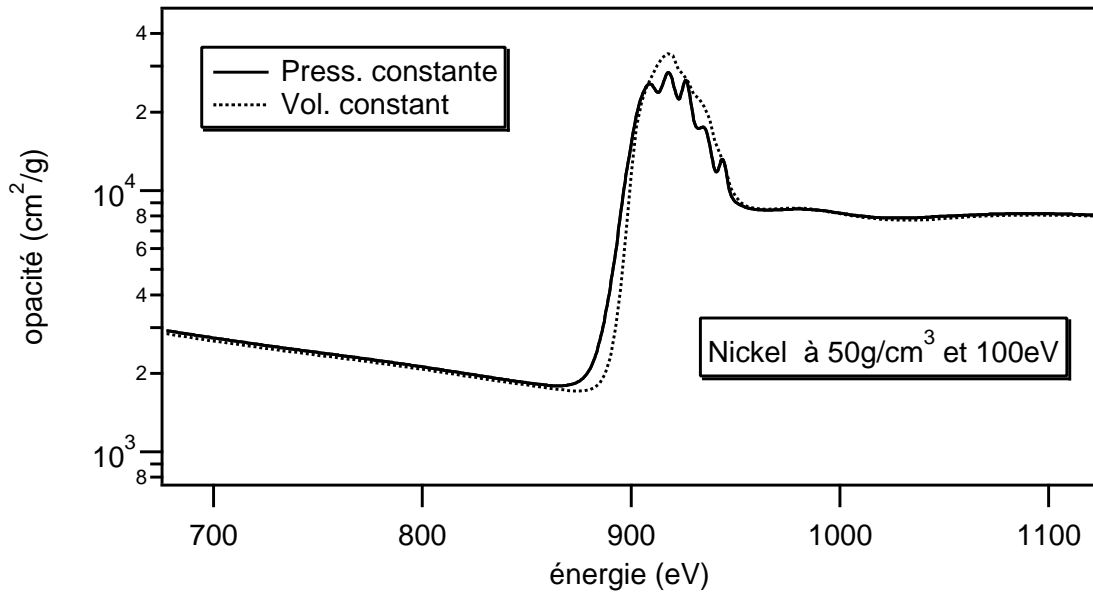


FIG. 3.7 – Spectre de photo-absorption pour le plasma de nickel à la densité de $50g/cm^3$ et la température de $100eV$ dans le domaine d'énergie de $700eV$ à $800eV$

Dans la plupart des cas, les différences entre les spectres de la méthode à volume constant et de la méthode à pression constante sont très faibles. Cette constatation s'avère être *a priori* une suite logique du fait que la nouvelle approche ne change pas de manière significative les distributions ioniques obtenues dans le cadre de l'approche à densité constante. Cela est partiellement vrai, mais la réalité est plus complexe. En effet, certains effets peuvent apparaître du fait que les potentiels des supraconfigurations ne sont pas les mêmes dans ces deux approches. Par exemple, dans le cas du plasma de nickel à la température de $100eV$ et la densité de $50g/cm^3$, des différences sensibles mais petites apparaissent dans certaines gammes de fréquence (figures 3.7 et 3.8).

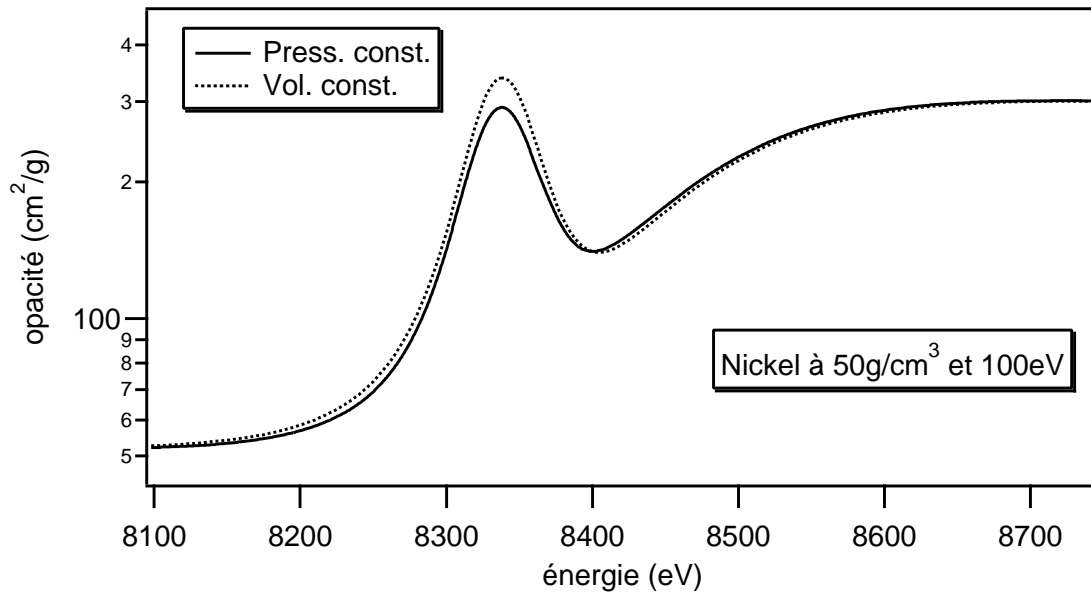


FIG. 3.8 – Spectre de photo-absorption pour le plasma de nickel à la densité de $50g/cm^3$ et la température de $100eV$ dans le domaine d'énergie de $8100eV$ à $8700eV$

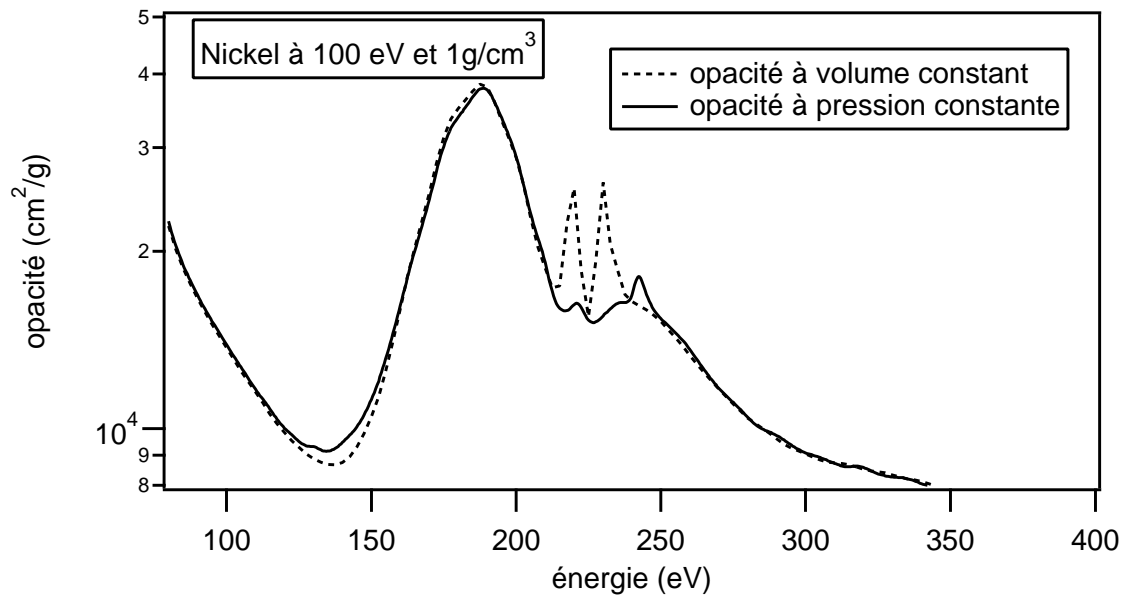


FIG. 3.9 – Spectre de photo-absorption pour le plasma de nickel à la densité de $1g/cm^3$ et la température de $100eV$

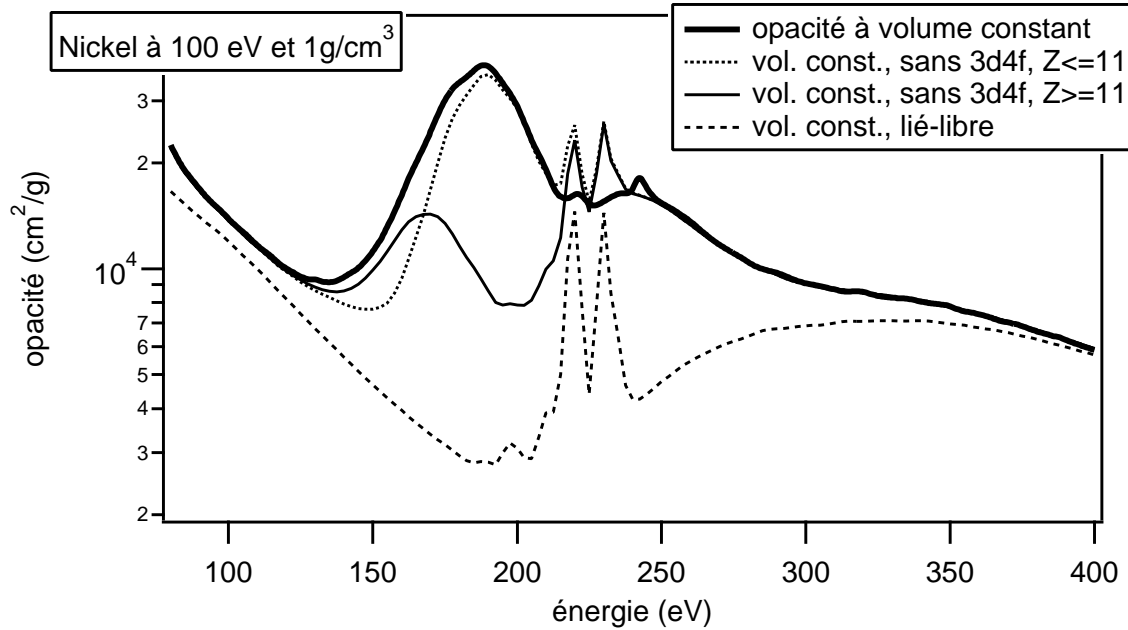


FIG. 3.10 – Spectre de photo-absorption pour le plasma de nickel à la densité de $1g/cm^3$ et la température de $100eV$

Ainsi, bien que l'approche à volume constant ne soit pas justifiée du point de vue de la cohérence thermodynamique, les spectres sont relativement proches. Cependant, il ne faut pas oublier que les ions que nous considérons ici ont des potentiels auto-cohérents différents, c'est pourquoi les probabilités que l'on peut observer sur un même graphe font référence à des objets différents. Dans le cas du plasma de nickel, à la température de $100eV$ et la densité de $1g/cm^3$ (voir figures 3.9 et 3.10), il existe des différences notables et intéressantes du point de vue physique.

Dans ce cas, pour une énergie photonique comprise entre 200 et $250eV$, deux pics sont présents dans le spectre à volume constant (figure 3.9), alors que dans notre nouvelle approche à pression constante, il est intéressant de constater que ces structures n'apparaissent pratiquement pas. L'analyse de ces deux pics provenant de l'approche à densité constante révèle qu'ils appartiennent au spectre de photo-absorption lié-libre. La grande structure d'absorption dans laquelle apparaissent les deux pics est due aux transitions lié-lié $3d \rightarrow 4f$. Ces pics ont été identifiés comme correspondant à des transitions du type $3d \rightarrow \epsilon f$ pour les ions ayant une charge supérieure à 11, ϵf représentant un état libre f du continuum. Ces deux pics constituent un exemple de résonances [73, 23] (voir *sous-chapitre 3.6*). Nous pouvons constater que dans le spectre obtenu dans le cadre de l'approche à pression constante dans laquelle les ions ont des rayons de Wigner-Seitz différents, ces résonances sont presque totalement absentes. Il est possible d'interpréter ce fait comme un effet d'élargissement thermique des résonances. Il est généralement admis que dans les méthodes de la sphère ionique confinée, les résonances peuvent provoquer des discontinuités dans des observables. Ces discontinuités sont assez difficiles à corriger. Notre nouvelle approche pourrait donc constituer une contribution à un traitement plus réaliste de l'ionisation par pression, car la présence des résonances est liée à cet effet.

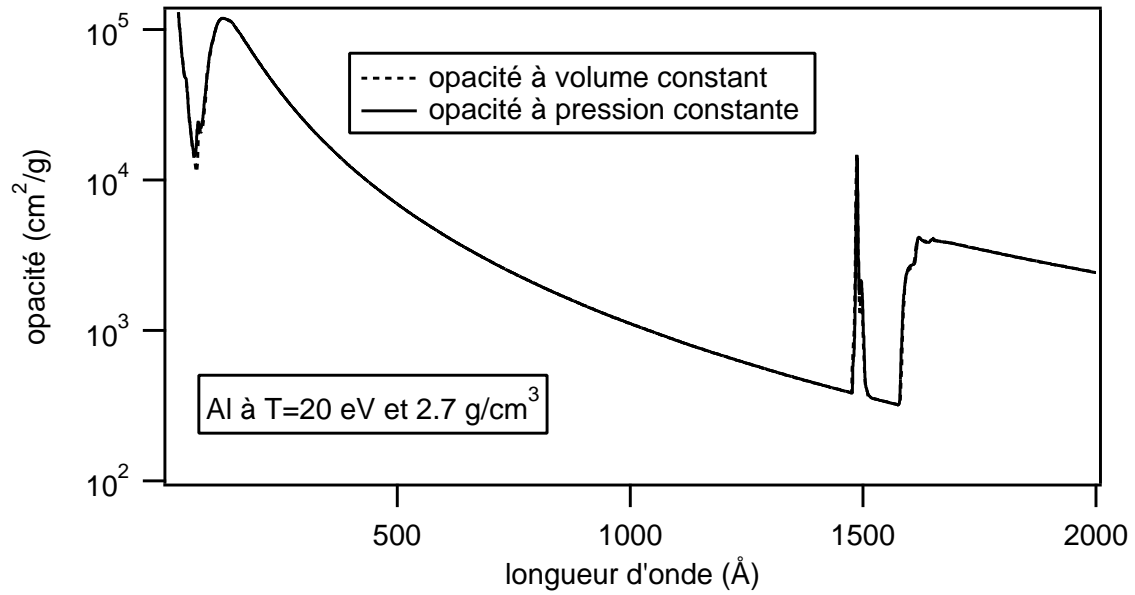


FIG. 3.11 – Spectre de photo-absorption pour le plasma d'aluminium à la température de 20 eV et la densité de 2.7 g/cm^3

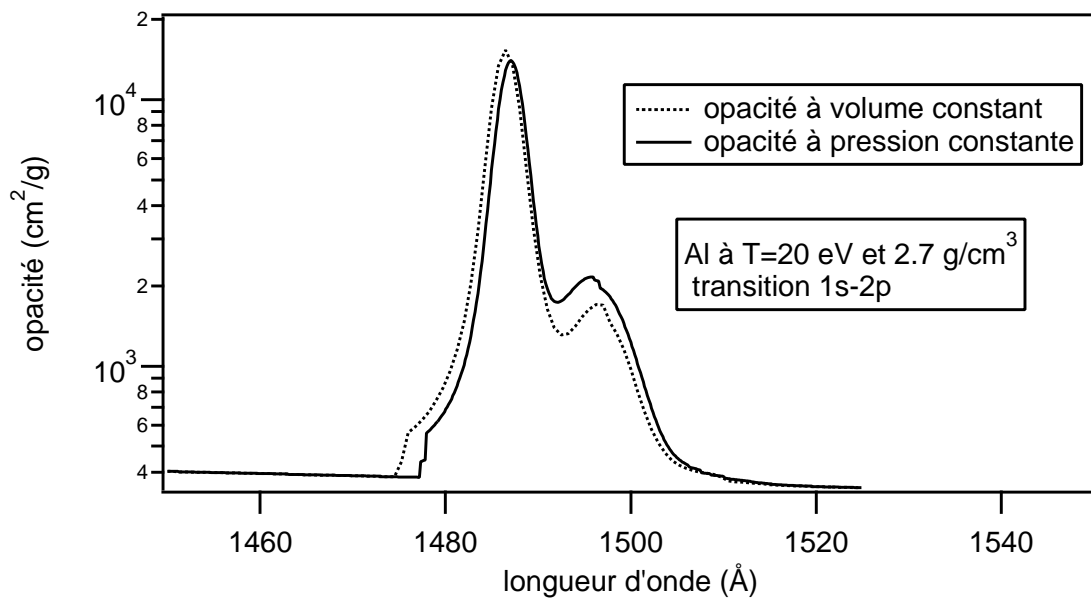


FIG. 3.12 – Spectre de photo-absorption pour le plasma d'aluminium à la température de 20 eV et la densité de 2.7 g/cm^3

Pour un élément de Z plus faible comme l'aluminium (figures 3.11 et 3.12), à une densité élevée de $2.7g/cm^3$, quelques différences existent dans le spectre (quelques différences dans les structures $1s \rightarrow 2p$ dans ce cas).

3.4.4 Vers une équation d'état

L'étude de l'équation d'état d'un plasma est un vaste sujet, qui consiste à connaître de la manière la plus réaliste possible les grandeurs thermodynamiques du plasma et les relations qui existent entre elles. Cette étude concerne notamment la pression et ses variations en fonction de deux caractéristiques d'un plasma à l'équilibre thermodynamique local : la température et la densité de matière.

Pression en fonction de la température

Notre nouvelle approche nous permet d'égaliser la pression au bord de toutes les sphères ioniques du plasma. Il est intéressant d'étudier les variations de cette pression issue de notre modèle en fonction de la température pour différentes valeurs de la densité. Considérons 4 plasmas de nickel de densités respectives $0.01g/cm^3$ (voir table 3.16), $0.1g/cm^3$ (voir table 3.17), $1.0g/cm^3$ (voir table 3.18), et $10.0g/cm^3$ (voir table 3.19).

| T (eV) | 5 | 25 | 50 | 75 | 100 | 150 | 250 | 500 |
|-----------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| P(densité constante) | 0.0021 | 0.028 | 0.092 | 0.178 | 0.267 | 0.444 | 0.945 | 2.105 |
| P(pression constante) | 0.0021 | 0.028 | 0.092 | 0.179 | 0.268 | 0.444 | 0.944 | 2.105 |

TAB. 3.16 – Pression moyenne en fonction de la température dans l'approche à volume constant et dans l'approche à pression constante pour le plasma de nickel à la densité de $0.01g/cm^3$

| T (eV) | 5 | 25 | 50 | 75 | 100 | 150 | 250 | 500 |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| P(densité constante) | 0.012 | 0.216 | 0.727 | 1.439 | 2.254 | 3.946 | 8.208 | 20.348 |
| P(pression constante) | 0.011 | 0.215 | 0.727 | 1.439 | 2.253 | 3.945 | 8.207 | 20.346 |

TAB. 3.17 – Pression moyenne en fonction de la température dans l'approche à volume constant et dans l'approche à pression constante pour le plasma de nickel à la densité de $0.1g/cm^3$

| T (eV) | 25 | 50 | 75 | 100 | 150 | 250 | 500 |
|-----------------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| P(densité constante) | 1.73 | 5.728 | 11.21 | 18.01 | 33.15 | 69.06 | 185.54 |
| P(pression constante) | 1.70 | 5.681 | 11.18 | 18.11 | 33.06 | 69.04 | 185.42 |

TAB. 3.18 – Pression moyenne en fonction de la température dans l'approche à volume constant et dans l'approche à pression constante pour le plasma de nickel à la densité de $1.0g/cm^3$

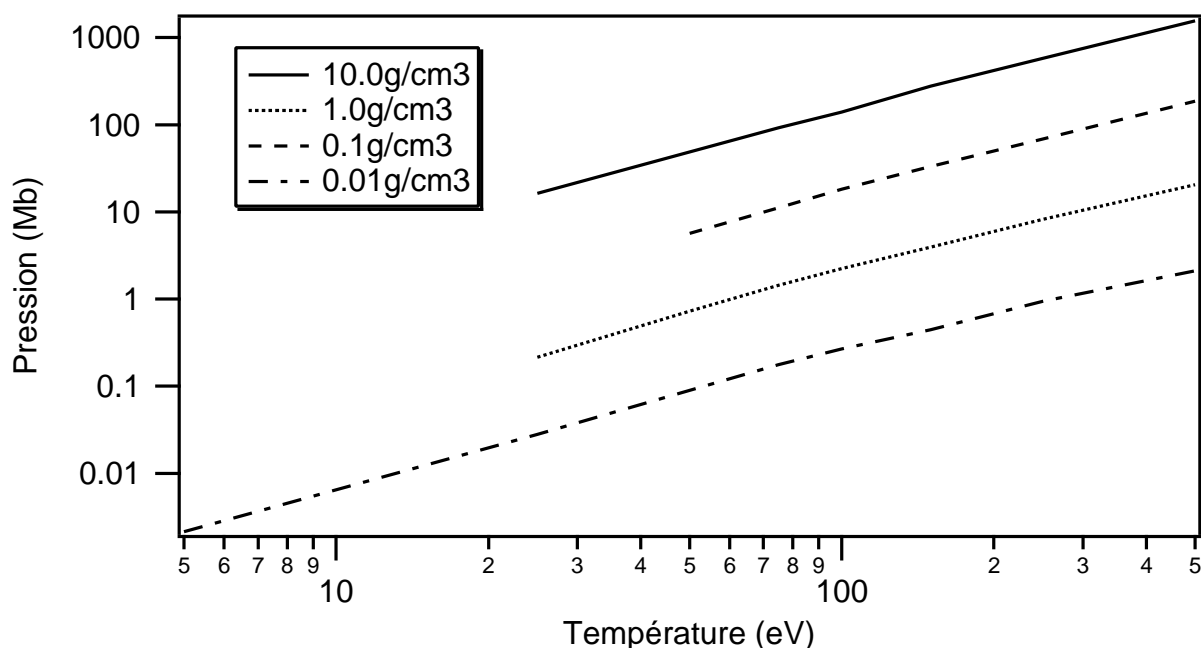


FIG. 3.13 – Pression moyenne obtenue en fonction de la température pour différentes valeurs de la densité en coordonnées logarithmiques

| T (eV) | 25 | 75 | 100 | 150 | 250 | 500 |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| P(densité constante) | 16.96 | 94.70 | 146.7 | 277.3 | 579.0 | 1558.7 |
| P(pression constante) | 16.34 | 92.76 | 146.3 | 277.0 | 578.6 | 1559.8 |

TAB. 3.19 – Pression moyenne en fonction de la température dans l'approche à volume constant et dans l'approche à pression constante pour le plasma de nickel à la densité de $10.0g/cm^3$

Nous pouvons remarquer que dans ces quatre cas de densité (tables 3.16, 3.17, 3.18 et 3.19) et dans un domaine de variation très vaste de la température (voir figure 3.13), la relation entre le logarithme de la pression et le logarithme de la température est quasi-linéaire et que la pente est sensiblement la même dans chacun des cas. Il semble que l'on ait approximativement :

$$P(\rho, T) \approx A(\rho)T^{1.44} \quad (3.207)$$

Le modèle Thomas-Fermi [3] prédit une dépendance de $T^{3/2}$ à haute température et une dépendance en $T^{5/2}$ lorsque $T \rightarrow 0$.

Pression en fonction de la densité

Dans le premier cas ($T = 50eV$, table 3.20), la dépendance de la pression en fonction de la densité est approximativement de la forme $P \approx B\rho^{2.19}$, dans le second cas ($T = 100eV$, table 3.21) : $P \approx B\rho^{1.6}$ et dans le dernier cas ($T = 250eV$, table 3.22) : $P \approx B\rho^{0.99}$.

| ρ (g/cm^3) | 0.01 | 0.1 | 10.0 | 50.0 | 100.0 |
|-----------------------|-------|-------|-------|--------|--------|
| P(densité constante) | 0.092 | 0.727 | 5.682 | 374.95 | 1715.9 |
| P(pression constante) | 0.092 | 0.727 | 5.728 | 385.47 | 1720.6 |

TAB. 3.20 – Pression moyenne (Mb) en fonction de la densité dans l’approche à volume constant et dans l’approche à pression constante pour le plasma de nickel à la température de $50eV$

| ρ (g/cm^3) | 0.01 | 0.1 | 1.0 | 10.0 | 50.0 | 100.0 |
|-----------------------|--------|--------|--------|---------|--------|---------|
| P(densité constante) | 0.2678 | 2.254 | 18.010 | 146.736 | 865.44 | 2649.74 |
| P(pression constante) | 0.2674 | 2.2533 | 18.109 | 140.309 | 837.38 | 2631.91 |

TAB. 3.21 – Pression moyenne (Mb) en fonction de la densité dans l’approche à volume constant et dans l’approche à pression constante pour le plasma de nickel à la température de $100eV$

| ρ (g/cm^3) | 0.01 | 0.1 | 1.0 | 10.0 | 50.0 | 100 |
|-----------------------|-------|-------|-------|--------|--------|---------|
| P(densité constante) | 0.944 | 8.208 | 69.06 | 578.55 | 2852.6 | 6386.88 |
| P(pression constante) | 0.944 | 8.208 | 69.04 | 579.0 | 2819.4 | 6344.11 |

TAB. 3.22 – Pression moyenne (Mb) en fonction de la densité dans l’approche à volume constant et dans l’approche à pression constante pour le plasma de nickel à la température de $250eV$

Plus la température est élevée, plus l’exposant caractéristique de la loi qui décrit approximativement la dépendance de la pression en fonction de la densité est petit et tend vers 1 (loi des gaz parfaits).

3.5 Généralisation au cas de mélanges

Il est également très intéressant de pouvoir traiter dans le cadre de ce formalisme le cas de plasmas composés de différents éléments, par exemple des plasmas d’aluminium et de nickel. Dans un plasma de mélange les ions des différents éléments contribuent au plasma environnant. La généralisation est donc simple et repose sur le principe qu’il suffit d’égaliser toutes les pressions, ces dernières étant définies non plus seulement pour un ion donné mais pour un ion donné d’un élément donné.

3.5.1 Probabilités des espèces ioniques et calcul de grandeurs thermodynamiques moyennes dans le cas d’un mélange

La valeur de la grandeur thermodynamique X pour l’ion i de l’élément e , notée $X(e, i)$ est :

$$X(e, i) = \frac{\sum_{\Xi \in i(e)} W_{\Xi} X(\Xi)}{\sum_{\Xi \in i(e)} W_{\Xi}} \quad (3.208)$$

où W_{Ξ} représente la probabilité⁶ de la supraconfiguration Ξ . La probabilité de l'ion $i(e)$ (ion i de l'élément e) a pour expression :

$$\tilde{W}_{i(e)} = \frac{\sum_{\Xi \in i(e)} W_{\Xi}}{\sum_{\Xi} W_{\Xi}} \quad (3.211)$$

3.5.2 Conservation de la densité ionique totale dans le cas d'un mélange

La conservation du volume correspondant à la densité totale du plasma s'écrit maintenant :

$$\sum_{e=1}^{N_e} x_e \Omega_e = \Omega \quad (3.212)$$

L'indice e numérote les éléments, N_e est le nombre total d'éléments, x_e la fraction en nombre d'atomes (stoechiométrie) des différents éléments, Ω_e le volume total occupé par les atomes et les ions d'un élément donné, et Ω le volume ionique total. La somme des fractions des différents éléments doit être égale à 1 :

$$\sum_{e=1}^{N_e} x_e = 1 \quad (3.213)$$

Le volume occupé par tous les ions d'un élément e s'écrit :

$$\Omega_e = \frac{M_e}{\rho_e} \quad (3.214)$$

M_e étant la masse atomique molaire et ρ_e la densité effective de l'élément e . L'équation 3.212 s'écrit alors :

$$\Omega = \frac{\sum_{e=1}^{N_e} x_e M_e}{\rho_{tot}} \quad (3.215)$$

ρ_{tot} étant la densité ionique totale. L'équation de conservation de la densité totale se présente donc sous la forme :

$$\sum_{e=1}^{N_e} \frac{x_e M_e}{\rho_e} = \frac{1}{\rho_{tot}} \left(\sum_{e=1}^{N_e} x_e M_e \right) \quad (3.216)$$

avec :

⁶La valeur moyenne d'une grandeur X s'écrit :

$$\bar{X} = \sum_{e=1}^{N_e} \sum_{i(e)=1}^{I(e)} \tilde{W}_{i(e)} X(e, i) = \sum_{e=1}^{N_e} \sum_{i(e)=1}^{I(e)} \frac{\sum_{\Xi \in i(e)} W_{\Xi} X(\Xi)}{\sum_{\Xi \in i(e)} W_{\Xi}} \frac{\sum_{\Xi \in i(e)} W_{\Xi}}{\sum_{\Xi} W_{\Xi}} \quad (3.209)$$

on encore :

$$\sum_{e=1}^{N_e} \sum_{i(e)=1}^{I(e)} \tilde{W}_{i(e)} X(e, i) = \frac{\sum_{e=1}^{N_e} \sum_{i(e)=1}^{I(e)} \sum_{\Xi \in i(e)} W_{\Xi} X(\Xi)}{\sum_{\Xi} W_{\Xi}} \quad (3.210)$$

$$\frac{1}{\rho_e} = \sum_{i(e)=1}^{I(e)} \frac{\tilde{W}_{i(e)}}{\rho_{i(e)}} \quad (3.217)$$

$I(e)$ est le nombre total d'états de charge de l'élément e , $\rho_{i(e)}$ la densité partielle de l'ion i de l'élément e et $\tilde{W}_{i(e)}$ sa probabilité.

3.5.3 Système d'équations

La procédure est identique à la procédure concernant un plasma à un seul élément. Ici, nous égalisons la pression au bord de tous les ions de tous les éléments. C'est pourquoi, de la même manière que précédemment, il est commode d'écrire le système d'équations sous une forme vectorielle :

$$\vec{Y} = \begin{pmatrix} Y_1^{(1)}(\vec{\rho}) \\ Y_2^{(1)}(\vec{\rho}) \\ \vdots \\ Y_{I_1}^{(1,2)}(\vec{\rho}) \\ Y_1^{(2)}(\vec{\rho}) \\ Y_2^{(2)}(\vec{\rho}) \\ \vdots \\ Y_{I_2}^{(2,3)}(\vec{\rho}) \\ \vdots \\ Y_{I_{N_e-1}}^{(N_e-1, N_e)}(\vec{\rho}) \\ Y_1^{(N_e)}(\vec{\rho}) \\ Y_2^{(N_e)}(\vec{\rho}) \\ \vdots \\ Y_{I_{N_e}}^{(N_e)}(\vec{\rho}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} P_1^{(1)}(\rho_1^{(1)}) - P_2^{(1)}(\rho_2^{(1)}) \\ P_2^{(1)}(\rho_2^{(1)}) - P_3^{(1)}(\rho_3^{(1)}) \\ \vdots \\ P_{I_1}^{(1)}(\rho_{I_1}^{(1)}) - P_1^{(2)}(\rho_1^{(2)}) \\ P_1^{(2)}(\rho_1^{(2)}) - P_2^{(2)}(\rho_2^{(2)}) \\ P_2^{(2)}(\rho_2^{(2)}) - P_3^{(2)}(\rho_3^{(2)}) \\ \vdots \\ P_{I_2}^{(2)}(\rho_{I_2}^{(2)}) - P_1^{(3)}(\rho_1^{(3)}) \\ \vdots \\ \vdots \\ P_{I_{N_e-1}}^{(N_e-1)}(\rho_{I_{N_e-1}}^{(N_e-1)}) - P_1^{(N_e)}(\rho_1^{(N_e)}) \\ P_1^{(N_e)}(\rho_1^{(N_e)}) - P_2^{(N_e)}(\rho_2^{(N_e)}) \\ P_2^{(N_e)}(\rho_2^{(N_e)}) - P_3^{(N_e)}(\rho_3^{(N_e)}) \\ \vdots \\ \sum_{e=1}^{N_e} x_e M_e \sum_{i(e)=1}^{I(e)} \frac{\tilde{W}_{i(e)}}{\rho_{i(e)}} - \frac{1}{\rho_{tot}} (\sum_{e=1}^{N_e} x_e M_e) \end{pmatrix} = \vec{0} \quad (3.218)$$

où $P_j^{(i)}(\rho_j^{(i)})$ est la pression au bord de l'ion j de l'élément i . La densité partielle de cet ion est $\rho_j^{(i)}$. j varie de 1 à $I(i)$, nombre de degrés de charge de l'élément i .

On peut alors appliquer le même algorithme de Newton-Raphson que pour le cas d'un élément unique. La seule différence réside dans le fait que la taille des vecteurs est $N_e I(e) + 1$ et la taille des matrices $[N_e I(e) + 1] \times [N_e I(e) + 1]$.

3.5.4 Autre manière de procéder pour un mélange à deux éléments

Plutôt que d'égaliser la pression au bord de tous les ions de tous les éléments du plasma, il est possible de traiter séparément les éléments. Dans la mesure où le mélange considéré est

composé de deux éléments et deux seulement (a et b), nous pouvons égaliser les deux pressions par une méthode de dichotomie. Soit P_a la pression au bord des ions obtenue pour l'élément a et P_b la pression au bord des ions obtenue pour l'élément b . Notons $\rho^{(a)}$ la densité nominale de l'élément a et $\rho^{(b)}$ la densité nominale de l'élément b .

$\rho^{(a)}$ et $\rho^{(b)}$ sont reliées par la conservation de la matière qui s'écrit :

$$\frac{x_a M_a}{\rho^{(a)}} + \frac{x_b M_b}{\rho^{(b)}} = \frac{x_a M_a + x_b M_b}{\rho_{tot}} \quad (3.219)$$

où M_a et M_b sont les masses atomiques des deux éléments. L'équation 3.219 peut s'écrire :

$$\rho^{(b)} = \frac{\rho_{tot} x_b M_b}{x_a M_a (\rho^{(a)} - \rho_{tot}) / \rho^{(a)} + x_b M_b} \quad (3.220)$$

Autrement dit, $\rho^{(b)}$ est une fonction de $\rho^{(a)}$: $\rho^{(b)} = f(\rho^{(a)})$. L'équation à résoudre est donc :

$$P_b(\rho^{(b)}) - P_a(\rho^{(a)}) = 0 \quad (3.221)$$

c'est-à-dire :

$$P_b(f(\rho^{(a)})) - P_a(\rho^{(a)}) = E(\rho^{(a)}) = 0 \quad (3.222)$$

Il nous faut alors trouver le zéro $\rho^{(a)}$ de la fonction E par la méthode de dichotomie.

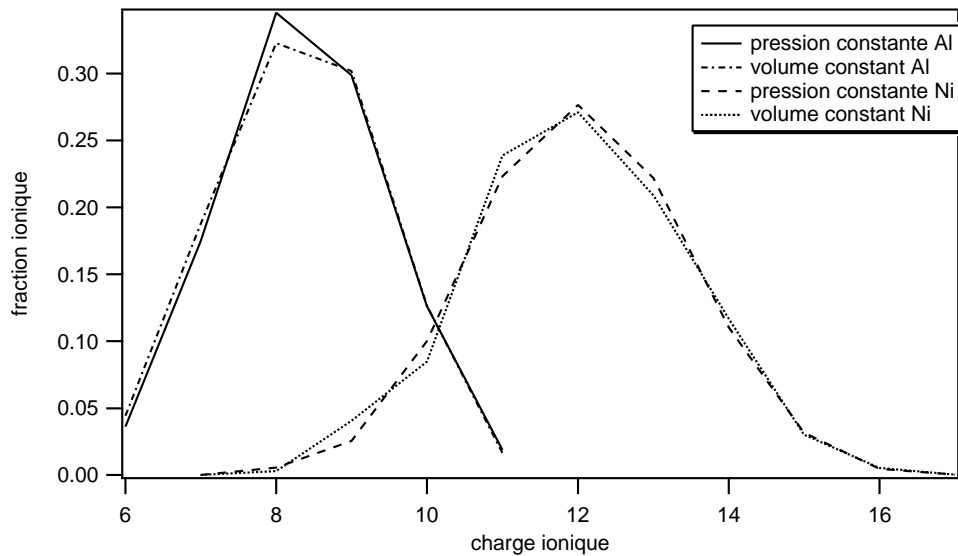


FIG. 3.14 – Mélange d'aluminium et de nickel à la température de 100eV et la densité de 1g/cm³

| Ecrantage | Al | Ni |
|------------------|-------|-------|
| Thomas-Fermi | 0.776 | 1.152 |
| Nouvelle méthode | 0.760 | 1.170 |

TAB. 3.23 – Densités partielles (g/cm^3) de l'aluminium et du nickel pour un mélange équimolaire Al-Ni à la température de $100eV$ et la densité de $1g/cm^3$ données par un environnement électronique calculé par Thomas-Fermi et par notre modèle

Dans la littérature [84], le traitement des mélanges est fondé sur l'approche Thomas-Fermi pour chaque élément et sur une égalisation de la pression électronique ou de la densité électronique au bord de la sphère de Wigner-Seitz. Il s'agit donc d'un traitement qui néglige la structure des sous-couches et la présence de plusieurs charges ioniques pour chaque élément [84, 76].

Dans le cas d'un mélange équimolaire d'aluminium et de nickel ($x_1 = x_2 = 0.5$), pour une température de $100eV$ et une densité de plasma de $1g/cm^3$, les densités partielles obtenues par notre méthode sont légèrement différentes de celles obtenues dans l'approche Thomas-Fermi pour les deux éléments. Cette différence est due au fait que notre nouvelle approche permet de mieux tenir compte de la structure électronique, et de la présence d'états excités et de charges ioniques. Le résultat est que la densité partielle de l'aluminium est diminuée alors que la densité partielle du nickel est augmentée (voir table 3.23).

Les distributions ioniques de l'aluminium et du nickel (voir figure 3.14) obtenues avec notre nouvelle approche sont très similaires à celles obtenues avec la méthode à volume constant.

3.5.5 Calcul du spectre dans le cas d'un mélange

L'opacité κ d'un plasma de mélange de volume Ω composé de N éléments est donnée par la relation suivante :

$$\frac{1}{\bar{l}} = \kappa \rho_{tot} = \sum_{k=1}^N n_i^{(k)} \sigma_k \quad (3.223)$$

où \bar{l} est le libre parcours moyen, ρ_{tot} la densité totale de matière du plasma, $n_i^{(k)}$ la densité ionique de l'élément k et σ_k la section efficace de photo-absorption de l'élément k . En utilisant la relation entre l'opacité et la section efficace de photo-absorption pour un seul élément k (équation 2.4) : $\kappa_k = \frac{n_i^{(k)}}{\rho^{(k)}} \sigma_k$ (où $\rho^{(k)}$ est la densité de matière de l'élément k), l'équation 3.223 peut s'écrire :

$$\kappa \rho_{tot} = \sum_{k=1}^N \rho^{(k)} \kappa_k \quad (3.224)$$

ou encore :

$$\kappa m = \sum_{k=1}^N m_k \kappa_k \quad (3.225)$$

m_k étant la masse totale des atomes d'élément k et m la masse totale. Nous obtenons par conséquent l'expression suivante pour κ :

$$\kappa = \sum_{k=1}^N \frac{\kappa_k x_k M_k}{\sum_{k'=1}^N x_{k'} M_{k'}} \quad (3.226)$$

x_k et M_k sont la fraction en nombre d'atomes et la masse atomique de l'élément k . D'où :

$$\kappa = \sum_{k=1}^N \alpha_k \kappa_k \quad (3.227)$$

avec :

$$\alpha_k = \frac{x_k M_k}{\sum_{k'=1}^N x_{k'} M_{k'}} \quad (3.228)$$

En pratique, les opacités spectrales doivent être calculées pour chaque élément séparément. Ensuite, il faut les additionner en les pondérant par leurs coefficients α_k respectifs.

3.5.6 Comparaisons avec les résultats expérimentaux

L'objectif principal des expériences qui nous concernent ici est de mesurer le coefficient d'absorption massique spectral (ou opacité, en cm^2/g) noté $\kappa(\nu, \rho, T)$. Nous avons vu (voir équation 2.4 et paragraphe précédent) que la relation entre l'opacité spectrale $\kappa(\nu, \rho, T)$ et la section efficace de photo-absorption $\sigma(\nu, \rho, T)$ pour un seul élément est :

$$\kappa(\nu, \rho, T) = \frac{n_i}{\rho} \sigma(\nu, \rho, T) \quad (3.229)$$

où n_i est la densité ionique (en cm^{-3}), ρ la densité de masse du matériau (en g/cm^3) et ν la fréquence du rayonnement. Nous allons nous intéresser à la comparaison entre des spectres théoriques (obtenus par notre méthode) et des spectres expérimentaux obtenus avec un mélange aluminium-nickel par C. Chenais-Popovics *et al* [28]. Il s'agit d'une expérience dite "multi-couche", dans laquelle des couches extrêmement fines d'aluminium et de nickel sont disposées alternativement. Certes, il ne s'agit pas d'un véritable mélange, mais nous pouvons traiter cet échantillon comme n'étant pas très éloigné des conditions caractéristiques d'un véritable mélange. Notamment, les deux couches voisines d'aluminium et de nickel ont des températures quasiment identiques. C'est la raison pour laquelle les échantillons multicouches constitués d'un élément de numéro atomique faible et d'un élément plus lourd sont très intéressants. Ils permettent de dissocier la mesure de l'absorption de la mesure de la température, l'élément le plus léger jouant le rôle de "thermomètre" dans le plasma.

| Ecrantage | Al | Ni |
|------------------|----------|----------|
| Thomas-Fermi | 0.009757 | 0.017390 |
| Nouvelle méthode | 0.010151 | 0.016264 |

TAB. 3.24 – Densités partielles (g/cm^3) de l'aluminium et du nickel pour un plasma de mélange Al-Ni à la température de 21eV et la densité de $0.0125\text{g}/\text{cm}^3$ données par un environnement électronique calculé par Thomas-Fermi et par notre modèle

Les densités partielles de l'aluminium et du nickel ont été déterminées par les expérimentateurs à partir d'un code hydrodynamique [82]. La densité totale de $0.0125g/cm^3$ a ensuite été estimée à partir de ces densités partielles. D'après cette estimation de la densité totale, nous allons, soit en égalisant soit la densité Thomas-Fermi (Rose *et al*) [84], soit la pression (notre nouvelle approche) au bord de tous les ions de l'aluminium et du nickel (voir *sous-chapitre 3.5.4*), déterminer les nouvelles densités partielles. Ces densités s'avèrent très similaires aux densités obtenues par les expérimentateurs à l'aide du code hydrodynamique.

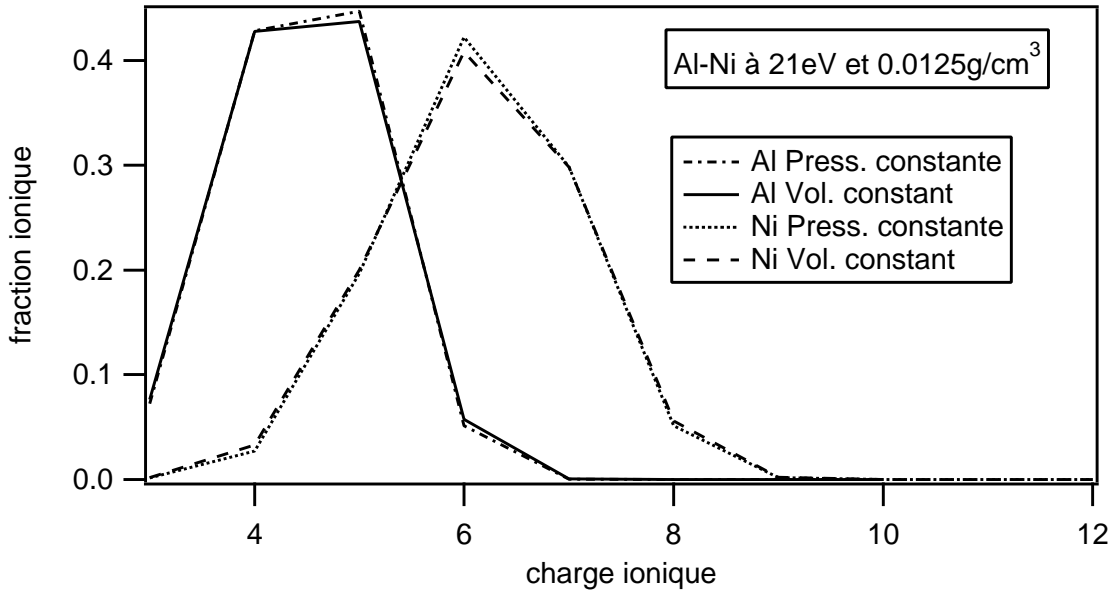


FIG. 3.15 – Mélange d'aluminium et de nickel à la température de $21eV$ et la densité de $0.0125g/cm^3$

| Ecrantage | Al | Ni |
|------------------|----------|---------|
| Thomas-Fermi | 0.009732 | 0.01747 |
| Nouvelle méthode | 0.010142 | 0.01628 |

TAB. 3.25 – Densités partielles (g/cm^3) de l'aluminium et du nickel pour un mélange Al-Ni à la température de $24eV$ et la densité de $0.0125g/cm^3$ données par un environnement électronique calculé selon le modèle Thomas-Fermi et dans le cadre de notre modèle

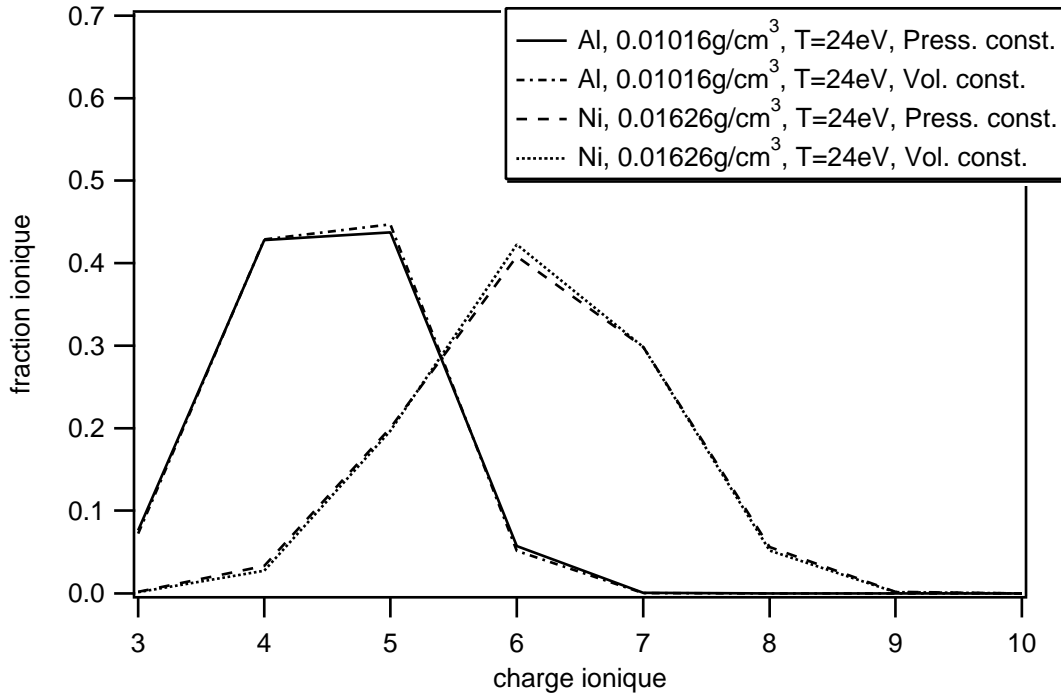


FIG. 3.16 – Mélange d'aluminium et de nickel à la température de 24eV et la densité de $0.0125\text{g}/\text{cm}^3$

Expérimentalement, les quantités directement mesurables sont l'intensité $I(\nu)$ transmise par la cible et l'intensité $I_0(\nu)$ incidente. A partir de ces deux mesures, les expérimentateurs peuvent déterminer la transmission spectrale $\tau(\nu) = \frac{I(\nu)}{I_0(\nu)}$. Cette transmission spectrale $\tau(\nu)$ dans un plasma homogène à l'équilibre thermodynamique local est liée à l'opacité spectrale par la loi de Beer-Lambert :

$$\tau(\nu) = \exp[-\kappa\rho L] \quad (3.230)$$

où ρ est la densité de matière et L l'épaisseur de la couche. Le produit ρL est la masse surfacique de la couche.

Il est important de noter que le traitement statistique des configurations et des micro-états de chaque supraconfiguration par les trois moments que nous avons décrits au *chapitre 2* a pour conséquence de "lisser" les spectres, ce qui implique naturellement que tous les détails d'un spectre ne peuvent pas être restitués par le modèle. En particulier, les raies détaillées qui peuvent être identifiées dans le spectre expérimental d'aluminium sont absentes dans le spectre théorique obtenu avec le code *SCO*. Cette structure des termes peut être mieux reproduite avec un calcul détaillé, via par exemple l'utilisation du code *HULLAC* [6, 57]. La raison pour laquelle nous utilisons le code statistique *SCO* provient du fait que l'approche statistique s'avère indispensable dans le cas du nickel. Le fait de choisir, dans cette situation, d'utiliser l'approche statistique pour deux éléments permet de préserver la cohérence thermodynamique.

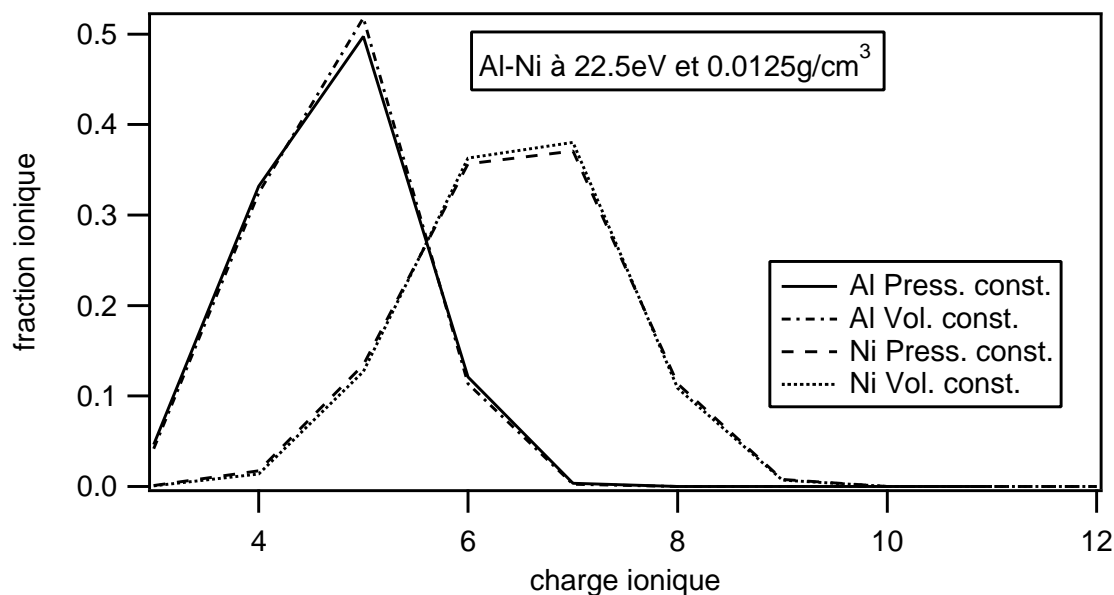


FIG. 3.17 – Mélange d'aluminium et de nickel à la température de 22.5eV et la densité de 0.0125g/cm³

Dans le domaine spectral correspondant à l'aluminium, la température donnant le meilleur accord entre le spectre théorique et le spectre expérimental est comprise entre 21eV et 24eV. Pour ces deux températures, les tables 3.24 et 3.25 indiquent que les densités partielles des deux éléments obtenues en égalisant la densité Thomas-Fermi ou en égalisant la pression sont très similaires. Les distributions ioniques de l'aluminium et du nickel (dans l'approche à volume constant et dans l'approche à pression constante) sont également très proches, à 21eV (voir figure 3.15) comme à 24eV (voir figure 3.16).

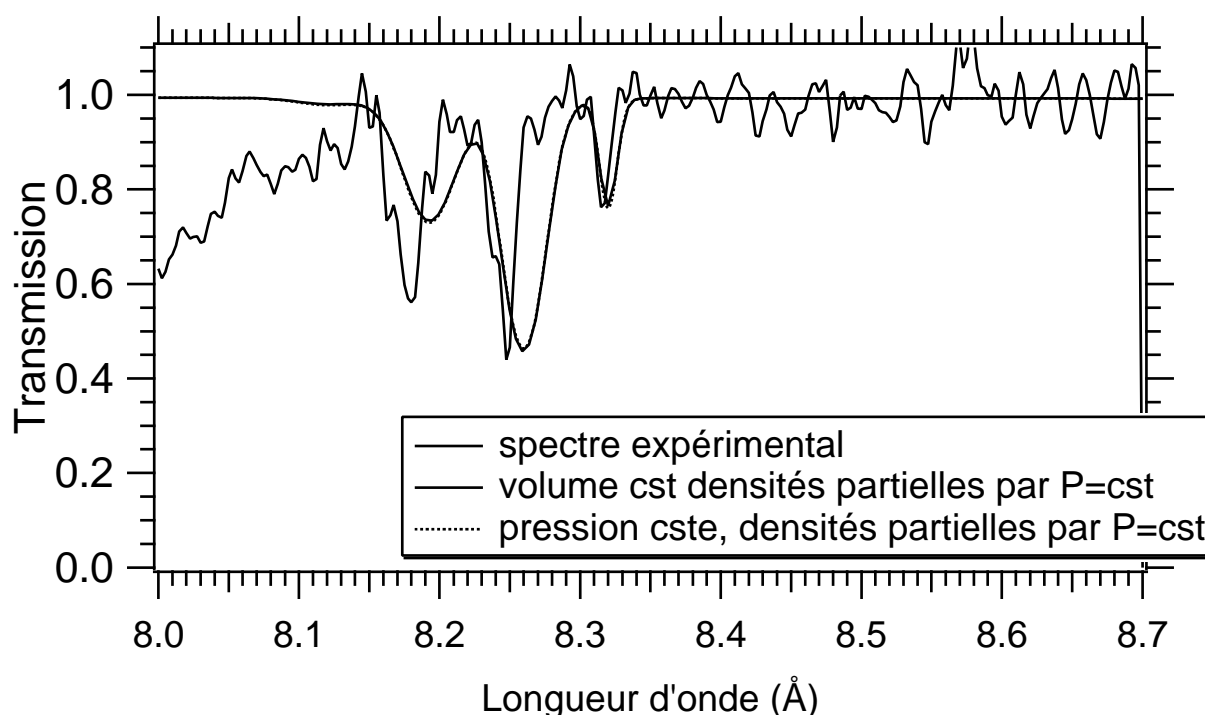


FIG. 3.18 – Spectres de mélange Al-Ni dans le domaine spectral de l'aluminium à la température de 22.5eV : spectre expérimental, spectres obtenus par la méthode à volume constant et par la nouvelle méthode à pression constante dans le cas où les densités partielles des deux éléments sont obtenues par égalisation la pression électronique au bord des sphères ioniques des deux éléments

C'est pour une température de 22.5eV (voir figures 3.18 et 3.19) environ que l'accord est le meilleur. La table 3.26 indique que les densités partielles des deux éléments obtenues en égalisant la densité Thomas-Fermi ou en égalisant la pression sont relativement proches. Les différences qui existent ne peuvent pas être à l'origine de différences dans les spectres. Les distributions ioniques sont également très semblables dans l'approche à volume constant et dans l'approche à pression constante (voir figure 3.17). La position des structures correspondant à la transition $1s \rightarrow 2p$ obtenue avec la nouvelle approche est quasiment identique à celle que l'on obtient avec la méthode standard. D'autre part, sur la figure 3.19 sont présentés, pour l'approche standard comme pour l'approche à pression constante, le spectre obtenu dans les conditions où les densités partielles des différents éléments sont calculées de manière simplifiée en égalisant la densité Thomas-Fermi au bord des atomes, et le spectre obtenu en égalisant la pression au bord des sphères ioniques décrivant les ions de chacun des deux éléments. Pour ce dernier spectre, c'est la méthode d'égalisation des pressions des deux éléments par dichotomie qui a été utilisée. Il apparaît que les densités partielles obtenues par la nouvelle approche (avec la dichotomie) ne sont pas très différentes de celles obtenues en égalisant la densité Thomas-Fermi au bord (les différences sont de l'ordre de 5 pour cent). Cela explique que les spectres obtenus avec ces deux méthodes soient également sensiblement identiques, pour la méthode à volume constant comme pour la méthode à pression constante. Cela constitue, comme nous l'avons mentionné au *sous-chapitre 3.4*, une validation du calcul auto-cohérent de la méthode des supraconfigurations

à volume constant.

| Ecrantage | Al | Ni |
|------------------|----------|---------|
| Thomas-Fermi | 0.009744 | 0.01743 |
| Nouvelle méthode | 0.010149 | 0.01627 |

TAB. 3.26 – Densités partielles (g/cm^3) de l'aluminium et du nickel pour un mélange Al-Ni à la température de $22.5eV$ et la densité de $0.0125g/cm^3$ données par un environnement électronique calculé par Thomas-Fermi et par notre modèle

Il subsiste cependant un décalage entre la courbe expérimentale et les quatre spectres théoriques (quasiment identiques). Cela est vraisemblablement lié aux imprécisions expérimentales (présence de gradients), et notamment au fait que la masse surfacique des couches des différents éléments n'est pas connue avec une précision suffisante. Il ne s'agit pas d'un effet lié à la température. En effet, lorsque la température varie, la charge effective du plasma varie également ; les proportions respectives des différents degrés de charge sont modifiées, ce qui implique que l'amplitude des structures change ; leur position en longueur d'onde, elle, ne varie pas.

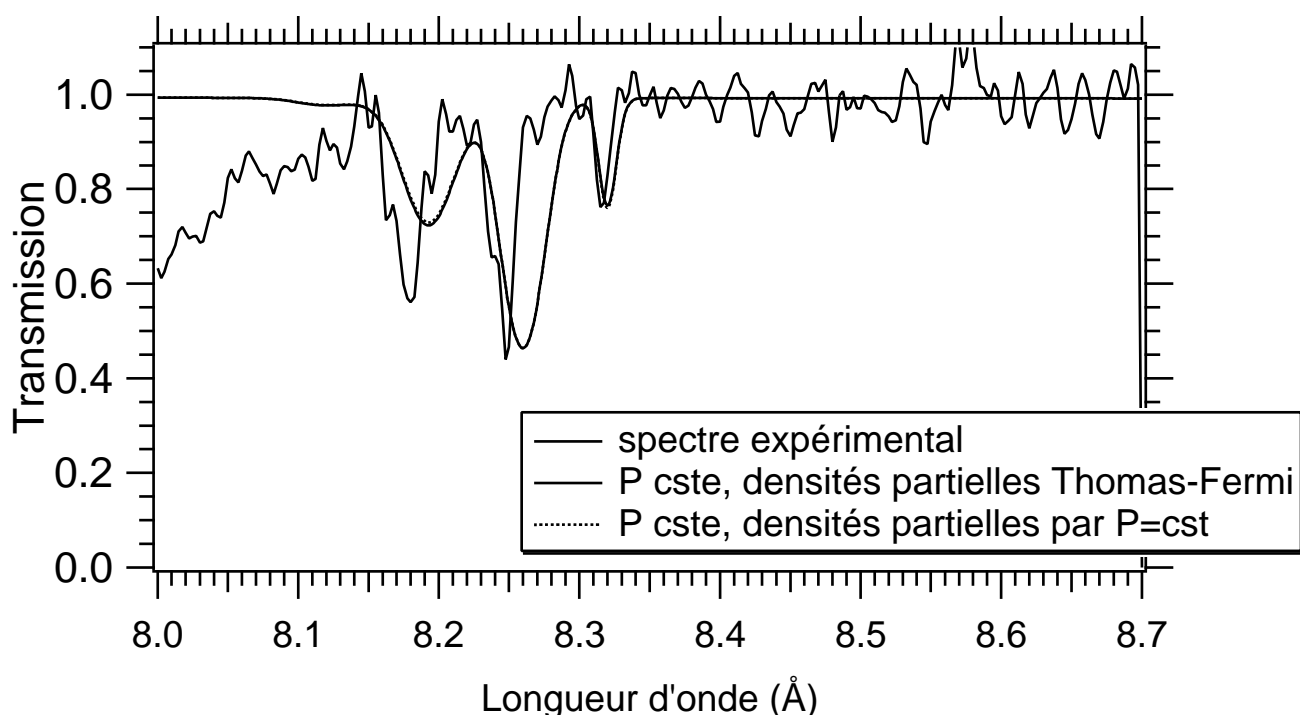


FIG. 3.19 – Spectres de mélange Al-Ni dans le domaine spectral de l'aluminium (transition $1s \rightarrow 2p$) à la température de $22.5eV$ et la densité de $0.0125g/cm^3$: spectre expérimental, spectre obtenu par la nouvelle méthode à pression constante en égalisant la densité Thomas-Fermi pour les deux éléments, spectre obtenu par la nouvelle méthode à pression constante en égalisant la pression pour les deux éléments

| Ecrantage | Al | Ni |
|------------------|----------|---------|
| Thomas-Fermi | 0.009720 | 0.01751 |
| Nouvelle méthode | 0.010146 | 0.01628 |

TAB. 3.27 – Densités partielles (g/cm^3) de l'aluminium et du nickel pour un mélange Al-Ni à la température de $19.5eV$ et la densité de $0.0125g/cm^3$ données par un environnement électronique calculé par Thomas-Fermi et par notre modèle

Il est également indispensable de préciser que la température ne reste pas constante au cours de la mesure [29]. Il est donc difficile d'associer une température unique bien définie à un spectre expérimental donné.

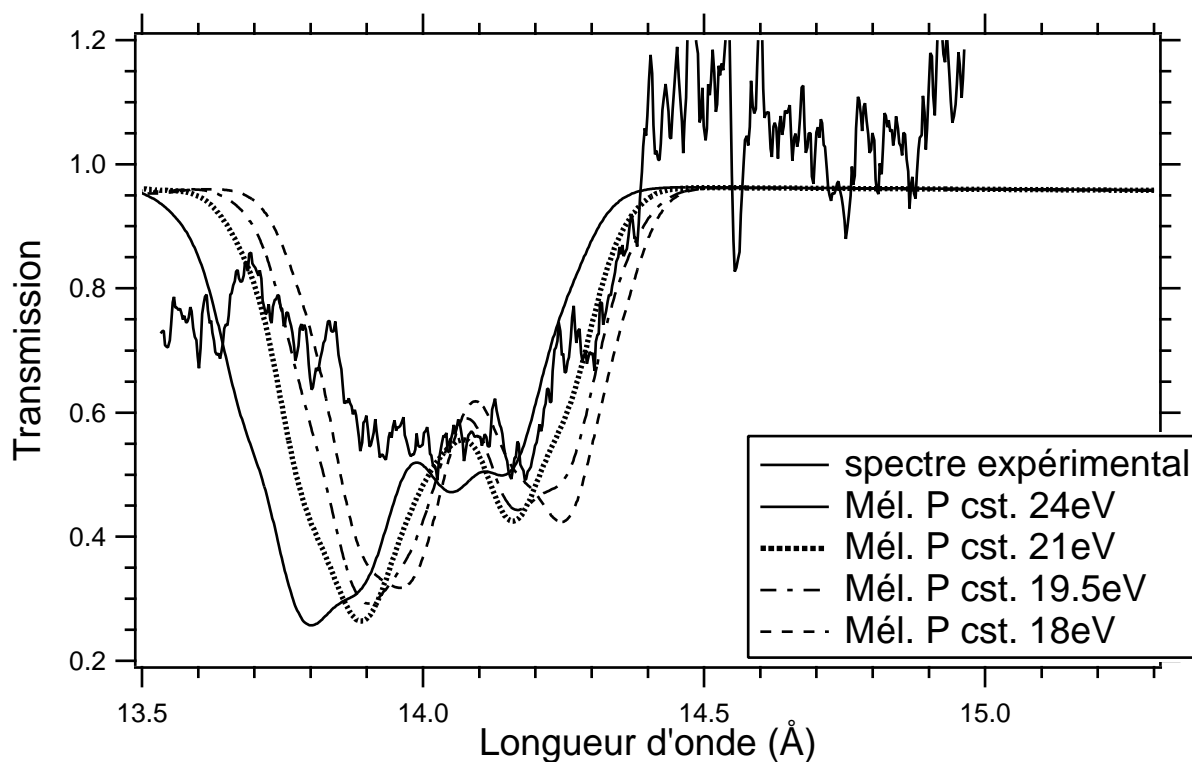


FIG. 3.20 – Spectres de mélange Al-Ni dans le domaine spectral du nickel (transition $2p \rightarrow 3d$) : spectre expérimental, spectre obtenu par la nouvelle méthode à pression constante aux températures : $18eV$, $19.5eV$, $21eV$ et $24eV$

| Ecrantage | Al | Ni |
|------------------|----------|---------|
| Thomas-Fermi | 0.009708 | 0.01754 |
| Nouvelle méthode | 0.010149 | 0.01628 |

TAB. 3.28 – Densités partielles (g/cm^3) de l'aluminium et du nickel pour un mélange Al-Ni à la température de $18eV$ et la densité de $0.0125g/cm^3$ données par un environnement électronique calculé par Thomas-Fermi et par notre modèle

Dans le cas du spectre du nickel dans le domaine de longueur d'onde correspondant à la transition $2p \rightarrow 3d$, la température qui donne le meilleur accord est $19.5eV$ (voir figure 3.21). La table 3.27 indique les densités partielles obtenues en égalisant la pression et en égalisant la densité Thomas-Fermi. D'autre part, il est intéressant de noter que plus la température augmente, plus les spectres se décalent vers les faibles longueurs d'onde (voir figure 3.20). Cela est lié au fait que lorsque la température augmente, la charge effective du plasma augmente également.

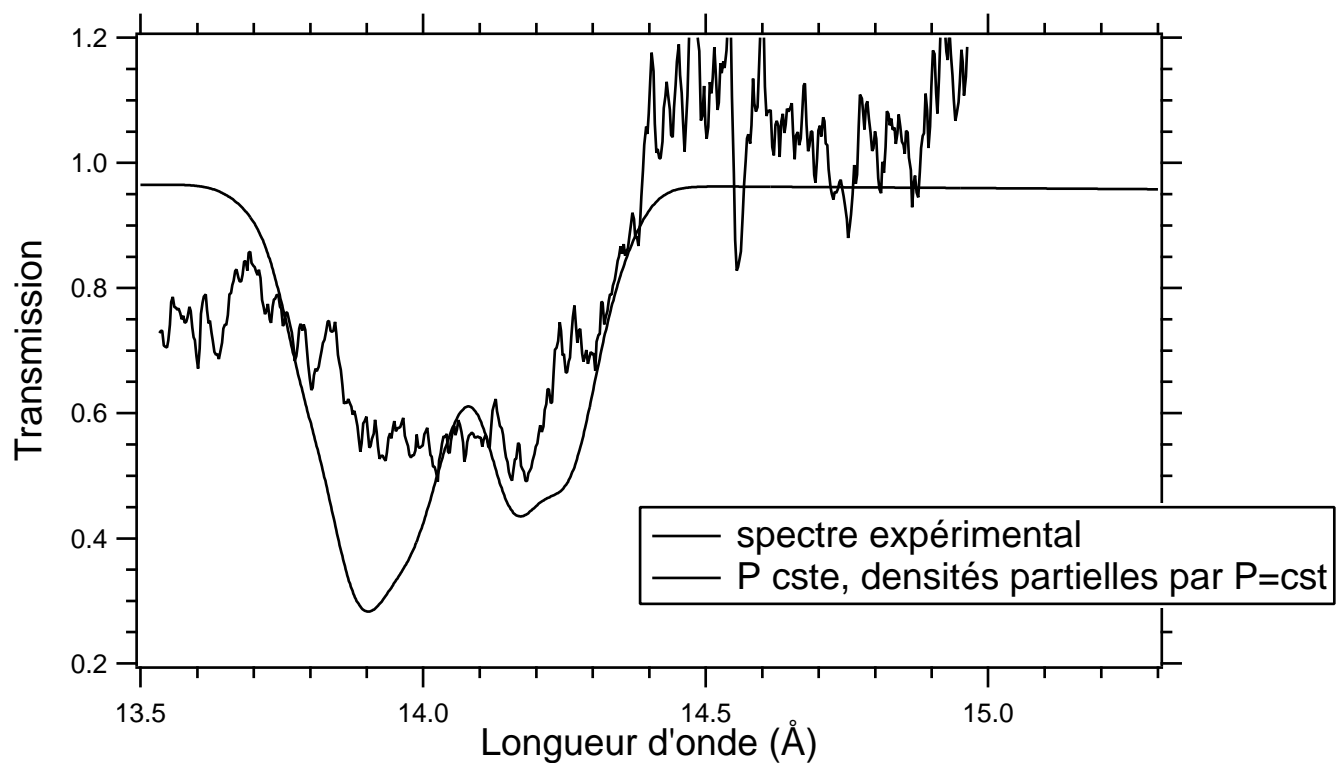


FIG. 3.21 – Spectres de mélange Al-Ni à la température de $19.5eV$ dans le domaine spectral du nickel (transition $2p \rightarrow 3d$) avec une masse surfacique de $20\mu g/cm^2$: spectre expérimental et spectre obtenu par la nouvelle méthode à pression constante

Dans le cas du spectre de nickel dans le domaine de longueur d'onde correspondant à la transition $2p \rightarrow 4d$, la température qui donne le meilleur accord avec la courbe expérimentale est de $21eV$ (voir figure 3.22). Il est à noter que la transition $2p \rightarrow 4d$ est assez difficile à

observer expérimentalement, c'est la raison pour laquelle la masse surfacique a été doublée dans l'expérience (figure 3.23). La courbe expérimentale des figures 3.20, 3.21, 3.22 et 3.23 montre une transmission supérieure à 1 au bord de la fenêtre spectrale, ce qui n'est naturellement pas possible. Cela provient de la calibration des expériences. En réalité, dans tous les cas de la présente série d'expériences, I et I_0 proviennent de plasmas différents, créés par des "tirs" de laser effectués avec la même énergie nominale. Le spectre de la transition $2p \rightarrow 3d$ et le spectre de la transition $2p \rightarrow 4d$ n'ont pas été obtenus dans des conditions expérimentales exactement identiques. Il s'agit de deux expériences bien distinctes.

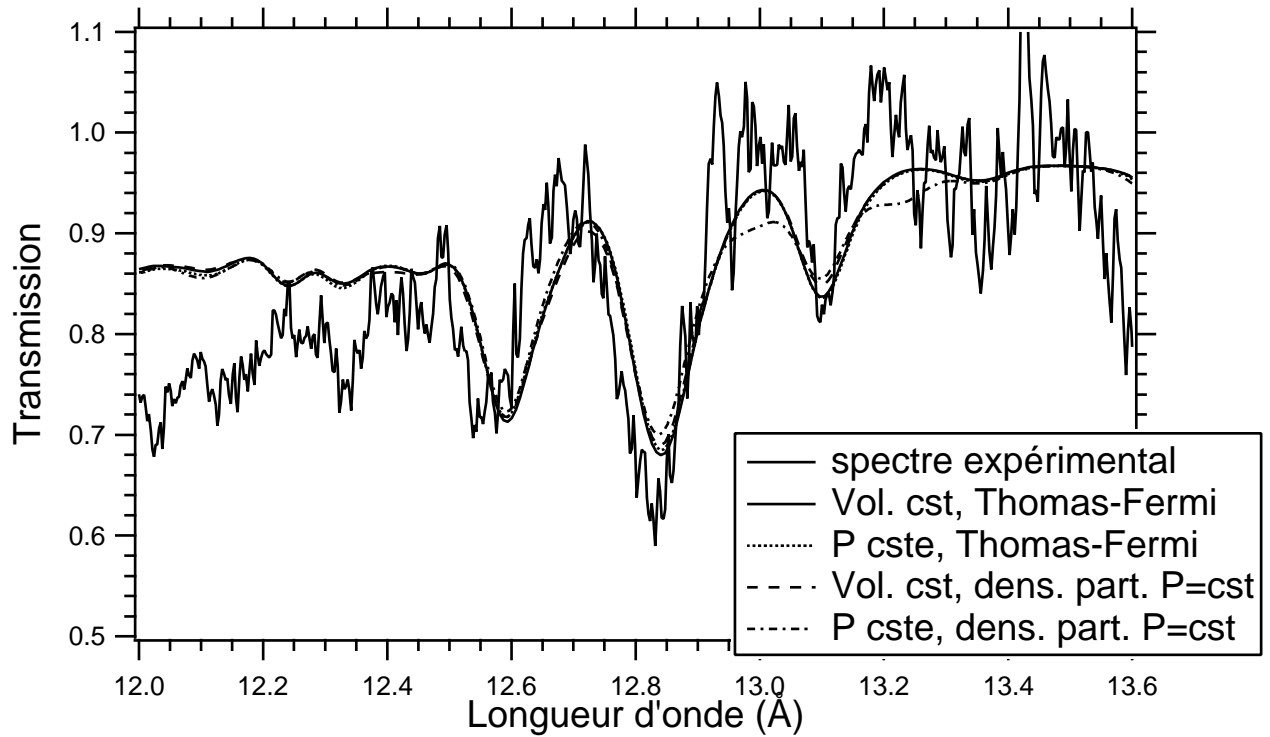


FIG. 3.22 – Spectres de mélange Al-Ni à la température de 21eV dans le domaine spectral du nickel (transition $2p \rightarrow 4d$) avec une masse surfacique de $20\mu\text{g}/\text{cm}^2$: spectre expérimental, spectre obtenu par la nouvelle méthode à pression constante et spectre obtenu par la méthode standard, chacun de ces spectre étant calculé soit en égalisant la densité Thomas-Fermi, soit en égalisant la pression pour les deux éléments

Le décalage vertical qui existe entre les courbes expérimentales et les courbes théoriques est dû là aussi au fait qu'il est difficile pour les expérimentateurs de connaître avec précision la masse surfacique des échantillons.

La table 3.28 indique les densités partielles obtenues en égalisant la pression et en égalisant la densité Thomas-Fermi à 18eV . Dans le cas du plasma de nickel, pour la transition $2p \rightarrow 3d$ comme pour la transition $2p \rightarrow 4d$, les spectres avec détermination des densités partielles par égalisation de la densité Thomas-Fermi et par égalisation de la pression de tous les ions des deux éléments sont, comme dans le cas de la transition $1s \rightarrow 2p$ de l'aluminium, quasiment identiques dans le cadre de l'approche à volume constant. Pour la transition $2p \rightarrow 3d$, ils le sont aussi dans

l'approche à pression constante (les quatre spectres théoriques sont très proches. Par contre, dans le cas de la transition $2p \rightarrow 4d$ le spectre à pression constante obtenu par égalisation de la pression pour les deux éléments se distingue des trois autres par certaines différences.

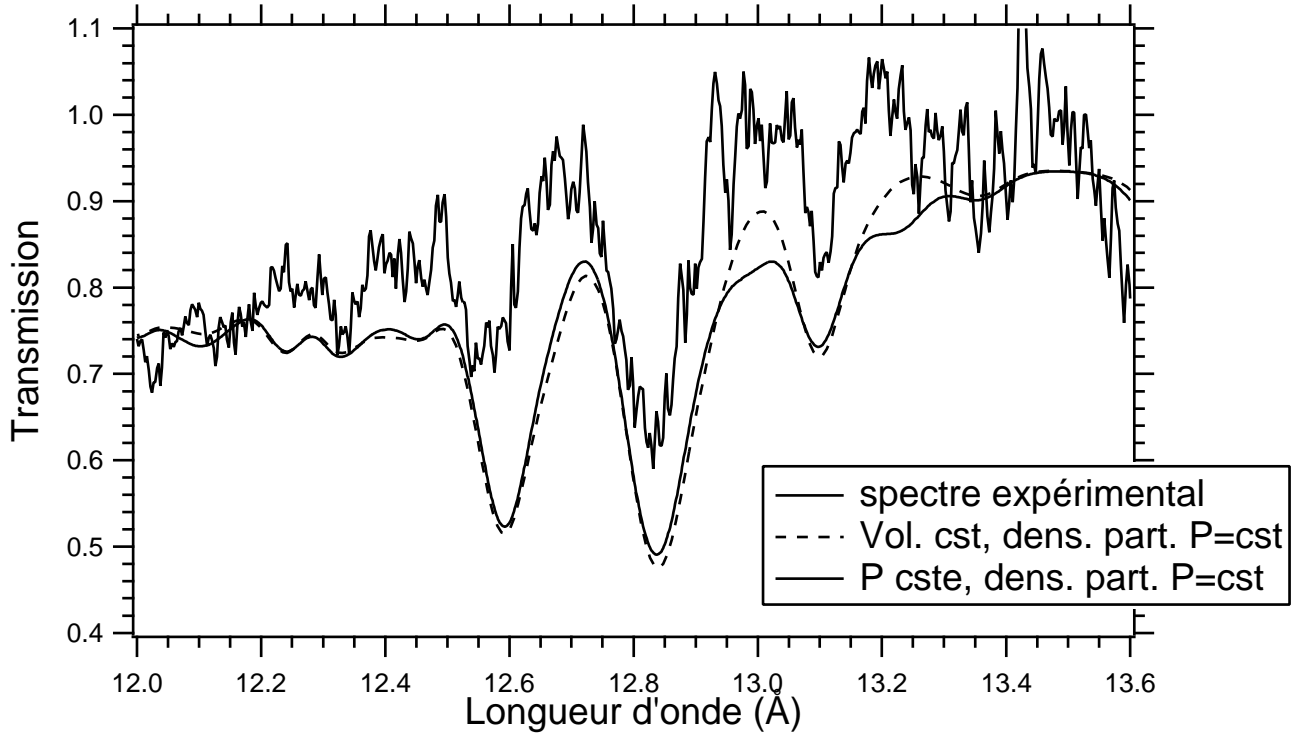


FIG. 3.23 – Spectres de mélange Al-Ni à la température de 21eV dans le domaine spectral du nickel (transition $2p \rightarrow 4d$) avec une masse surfacique de $40\mu\text{g}/\text{cm}^2$: spectre expérimental, spectre obtenu par la nouvelle méthode à pression constante et spectre obtenu par la méthode standard

Il est intéressant également de remarquer que dans le cas de la transition $2p \rightarrow 3d$ (voir figure 3.21), le spectre expérimental ne montre pas les deux structures distinctes comme le prévoit la théorie du couplage spin-orbite. Dans les spectres théoriques, cet effet est toujours visible. Il provient des fluctuations dans le nombre d'électrons sur la sous-couche spectatrice $3p$. La raison à cela est que la position des structures $2p \rightarrow 3d$ dépend du nombre d'électrons sur la sous-couche $3p$. Lorsque la température est basse, la sous-couche $3p$ est pleine, alors que lorsque la température augmente, elle commence à perdre des électrons. Plus la température augmente, plus l'effet du couplage spin-orbite s'amoindrit, comme on peut le constater sur la figure 3.20 : il est moins prononcé à 24eV qu'à 18eV .

3.6 Remarque sur l'extension de notre modèle aux densités plus élevées : nécessité du traitement quantique des électrons du continuum

Dans les modèles fondés sur l'approximation de la sphère de Wigner-Seitz, un phénomène apparaît lorsque le rayon de la sphère ionique est du même ordre de grandeur que le rayon des orbitales électroniques les plus externes. Un électron de ces orbitales peut commencer à se délocaliser, les niveaux d'énergie s'élargissent et cet électron peut passer dans le continuum. Lorsque cela se produit, des "pics" apparaissent dans la densité d'états libres pour une valeur déterminée de l'énergie. De manière indirecte, nous avons constaté la présence de raies dans le spectre de photo-absorption du plasma de nickel à la température de 100eV et la densité de $1g/cm^3$ (voir *paragraphe 3.4.3*). Ces raies correspondent à des "résonances" [73, 23]. Une résonance peut être interprétée comme un "état quantifié dans le continuum". La densité d'états d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel à symétrie sphérique de portée finie est donnée par la formule :

$$g(\epsilon) = g_0(\epsilon) + \frac{2}{\pi} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \frac{d\delta_l}{d\epsilon} \quad (3.231)$$

où $g_0(\epsilon) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \Omega \sqrt{\epsilon}$ est la densité d'états non perturbée du gaz d'électrons libres uniforme, δ_l le déphasage et Ω le volume de la sphère de Wigner-Seitz. Pour rechercher les résonances, il faut donc chercher les valeurs de ϵ pour lesquelles la dérivée $\frac{d\delta_l}{d\epsilon}$ prend une valeur très grande.

Dans [36, 37] le rôle des résonances en thermodynamique a été étudié en détail. Les résonances ayant de faibles énergies contribuent à la thermodynamique d'une manière similaire à celle des états liés. En particulier, les fonctions thermodynamiques ont un comportement continu lorsqu'un état lié disparaît (par changement de la densité). Il a été montré ([73, 23]) que pour assurer la continuité de la pression électronique totale lorsque l'ionisation par pression se produit, il faut impérativement prendre en compte les résonances. Il est alors nécessaire de résoudre l'équation de Schrödinger pour les électrons libres (et donc d'abandonner le modèle de Thomas-Fermi), de rechercher les résonances, et de calculer la correction à ajouter à la densité d'électrons libres due au passage d'un électron dans le continuum. Il se trouve que la continuité ne peut être assurée que si une recherche soigneuse des résonances est effectuée à chaque pas des itérations du calcul du potentiel auto-cohérent et en utilisant un pas d'intégration en énergie dans le calcul de la densité d'électrons libres bien adapté à la position des résonances. Lorsque l'ionisation de sous-couches se produit, un certain nombre d'électrons disparaissent des niveaux liés et apparaissent dans le continuum. Cette augmentation brutale de la densité libre doit être absorbée par l'augmentation de la densité d'état du continuum due à l'apparition d'une résonance dont le niveau "parent" est le niveau lié d'où les électrons ont disparu. Si on ne prend pas en compte les résonances au cours des itérations, ce n'est pas le cas. Prendre en compte les résonances dans notre approche devrait permettre [58] la continuité des fonctions thermodynamiques (comme le potentiel chimique ou la pression) et probablement rendre la convergence de la méthode de Newton-Raphson plus performante dans des cas où cette ionisation par pression se manifesterait dans le cadre de notre modèle. D'autre part, la méthode serait mieux adaptée aux cas de basse température où les résonances peuvent jouer un rôle important.

Le traitement dans le cadre de la mécanique quantique des électrons libres serait également indispensable en vue de modéliser pour chaque supraconfiguration le mélange des transitions lié-lié, lié-libre et libre-libre responsable, entre autres, de l'écrantage dynamique des ions dans le plasma. Une telle modélisation s'inscrit dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire dynamique.

Chapitre 4

Contribution à la théorie de la réponse linéaire dynamique

4.1 Nécessité d'une approche commune à la réponse linéaire dynamique pour les électrons liés et les électrons libres dans les plasmas

La plupart des approches de la physique des plasmas denses est fondée sur le modèle d'un atome entouré par un plasma homogène et dans lequel la dynamique de l'environnement plasma est traitée de manière très approximative. En particulier, dans la plupart des cas les électrons ionisés sont considérés comme indépendants dans les processus atomiques. La nécessité de cette approximation vient en grande partie de la difficulté de tenir compte des corrélations entre les électrons délocalisés participant à la fois aux processus typiquement atomiques (électron-trou), comme à l'absorption "bremstrahlung" inverse, et aux processus collectifs dans le continuum. Pour cette raison, à notre connaissance, il n'existe pas de théorie rigoureuse de la réponse linéaire dans les plasmas tenant compte à la fois des processus atomiques et des processus collectifs dans le plasma. Une telle théorie nécessiterait un traitement dynamique de l'atome et de son environnement plasma.

Pourtant, il est en général admis qu'un traitement des corrélations dynamiques entre les électrons libres et les électrons liés semble être nécessaire afin de décrire correctement la photo-absorption liée à l'effet photo-électrique (absorption "liés-libres"). Cela a déjà été montré dans le cas des atomes irradiés par le rayonnement synchrotron [34]. Le mélange de canaux d'absorption entre les transitions lié-lié et lié-libre est également indispensable afin de décrire correctement les sections efficaces de l'effet photo-électrique dans les gaz rares [96].

Dans une série de travaux récents, une théorie de la réponse linéaire dans les plasmas, fondée sur l'approximation Thomas-Fermi et sur l'approche hydrodynamique de Bloch [4] a été développée [52, 51, 39, 40, 41]. Cette approche ne tient pas compte des processus électron-trou mais permet de décrire une partie importante de l'écrantage dynamique de l'atome dans le plasma.

Nous nous proposons d'étudier les effets des interactions entre les électrons du continuum sur l'absorption de rayonnement par les ions. Le but ultime est d'élargir notre compréhension et de développer des méthodes permettant une modélisation numérique.

Il sera probablement bientôt possible de mesurer la transmission de rayonnement X par des

cibles très denses. Les études dans ce sens sont menées dans plusieurs laboratoires. On note d'ailleurs actuellement un intérêt croissant pour la matière "dense et chaude".

Les effets des interactions entre les électrons libres se retrouvent dans l'écrantage dynamique des atomes par le plasma et dans le mélange des canaux entre les transitions de tous types (lié-lié, lié-libre et libre-libre).

Dias *et al* [34] ont expliqué certains aspects de ce phénomène en prenant comme exemple les processus de photo-absorption des atomes neutres. Considérons une situation simple, où, dans le cadre d'une théorie de particules indépendantes (utilisant les états électroniques obtenus dans l'approche Hartree-Fock), l'état fondamental du système est caractérisé par ψ_i et où il existe deux canaux finaux avec les fonctions d'onde du continuum $\psi_{1,\epsilon}$ et $\psi_{2,\epsilon}$, ϵ étant leur énergie. Toutes ces fonctions d'onde sont des fonctions propres de H_0 , une approximation du Hamiltonien exact du système : H . Considérons une transition sous l'action de l'opérateur de transition T , et définissons les éléments de matrice de transition :

$$D_j(\epsilon) = \langle \psi_i | T | \psi_{j,\epsilon} \rangle \quad (4.1)$$

Les fonctions d'onde "exactes" des états finaux, les fonctions d'onde propres du Hamiltonien H) peuvent s'exprimer au premier ordre de la théorie des perturbations :

$$\Psi_{1,E} = \psi_{1,E} + P \int \frac{\langle \psi_{2,\epsilon} | H - H_0 | \psi_{1,E} \rangle}{E - \epsilon} \psi_{2,\epsilon} d\epsilon \quad (4.2)$$

$$\Psi_{2,E} = \psi_{2,E} + P \int \frac{\langle \psi_{1,\epsilon} | H - H_0 | \psi_{2,E} \rangle}{E - \epsilon} \psi_{1,\epsilon} d\epsilon \quad (4.3)$$

Les éléments de matrice perturbés $M_j(E) = \langle \psi_i | T | \Psi_{j,E} \rangle$ deviennent alors :

$$M_1(E) = D_1(E) + P \int \frac{\langle \psi_{2,\epsilon} | H - H_0 | \psi_{1,E} \rangle}{E - \epsilon} D_2(\epsilon) d\epsilon \quad (4.4)$$

$$M_2(E) = D_2(E) + P \int \frac{\langle \psi_{1,\epsilon} | H - H_0 | \psi_{2,E} \rangle}{E - \epsilon} D_1(\epsilon) d\epsilon \quad (4.5)$$

où P dénote la partie principale des intégrales. Ces équations illustrent bien la notion de mélange de canaux, c'est-à-dire que les éléments de matrice de transition de chaque canal sont modifiés à cause du fait que les véritables fonctions d'onde du système impliquent un mélange de canaux. Par exemple, pour une photo-ionisation dipolaire du Xenon $5s$, appelons canal 1 la transition $5s \rightarrow kp$ et canal 2 la transition $5p \rightarrow kd$. On a alors :

$$M_{5s \rightarrow kp}(E) = D_{5s \rightarrow kp}(E) + P \int \frac{\langle \psi_{5p \rightarrow k'd} | H - H_0 | \psi_{5s \rightarrow kp} \rangle}{E - \epsilon} D_{5p \rightarrow k'd}(\epsilon) d\epsilon \quad (4.6)$$

4.2 Réponse en densité

Rappelons l'expression de la section efficace de photo-absorption pour un atome libre (à température nulle, en négligeant l'élargissement naturel des raies) :

$$\sigma_{at}(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{3c} \sum_m |\langle 0 | \vec{D} | m \rangle|^2 \delta(\hbar\omega - E_m + E_n) \quad (4.7)$$

où l'opérateur dipolaire est :

$$\vec{D} = \sum_{i=1}^Z \vec{r}_i \quad (4.8)$$

L'indice m parcourt tous les états final. Ces états, de la même manière que l'état fondamental, sont des états à Z électrons. Cette formule peut s'écrire de manière à faire apparaître la polarisabilité électronique de l'atome, α , et plus précisément sa partie imaginaire [68, 96] :

$$\sigma(\omega) = \frac{4\pi\omega}{c} \text{Im}[\alpha(\omega)] \quad (4.9)$$

La polarisabilité électronique s'écrit comme la transformée de Fourier de la susceptibilité électronique $\chi(\vec{r}, \vec{r}', \omega)$:

$$\alpha(\omega) = e^2 \int d\vec{r} \int d\vec{r}' z z' \chi(\vec{r}, \vec{r}', \omega) \quad (4.10)$$

Cette équation montre qu'il existe une relation très étroite entre la section efficace et la réponse linéaire. Afin d'expliquer le sens physique de la susceptibilité, considérons un champ électrique oscillant à la fréquence ω , d'amplitude E_{ext} et de direction z , agissant sur notre atome. Selon la théorie de la réponse linéaire, la variation de la densité électronique, dépendante de la fréquence, est donnée par la relation suivante, qui contient la susceptibilité électronique de l'atome :

$$\delta n(\vec{r}, \omega) = - \int d\vec{r}' \chi(\vec{r}, \vec{r}', \omega) e \phi_{ext}(\vec{r}') \quad (4.11)$$

où le potentiel ϕ_{ext} est défini par :

$$\phi_{ext}(\vec{r}, t) = \phi_{ext}(\vec{r}) e^{-i\omega t} = E_{ext} z e^{-i\omega t} \quad (4.12)$$

La variation de la densité induite par l'interaction entre le champ électrique uniforme et le plasma a donc pour expression :

$$\delta n(\vec{r}, \omega) = -e E_{ext} \int d\vec{r}' \chi(\vec{r}, \vec{r}', \omega) z' \quad (4.13)$$

ou encore :

$$\alpha(\omega) = -\frac{e}{E_{ext}} \int d\vec{r} z \delta n(\vec{r}, \omega) \quad (4.14)$$

4.3 Le formalisme

Nous partons d'un formalisme [24] permettant de traiter dans un même contexte les électrons liés et les électrons libres.

Considérons l'absorption d'une onde électromagnétique dans le plasma composé d'ions et d'électrons. Il est possible de définir une constante diélectrique effective pour ce plasma. Le vecteur d'une onde électromagnétique plane traversant le plasma s'exprime par la formule :

$$q = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_{eff}(\omega)} = [n(\omega) + iu(\omega)] \frac{\omega}{c} \quad (4.15)$$

où ϵ_{eff} est la constante diélectrique effective, $n(\omega)$ l'indice réel et $u(\omega)$ le coefficient d'extinction donné par :

$$u(\omega) = \frac{1}{2n(\omega)} \text{Im}[\epsilon_{eff}(\omega)] \quad (4.16)$$

Nous allons nous occuper de la partie de la constante diélectrique effective qui découle du comportement des électrons. Les ions sont lourds et lents ; ils ne réagissent donc pas en première approximation à la perturbation que représente l'onde électromagnétique. La fonction diélectrique électronique doit être calculée, en principe, pour chaque configuration ionique. La fonction diélectrique effective s'obtient par pondération sur toutes les configurations ioniques possibles, dont la distribution est supposée connue. Le développement en "clusters" [18, 39] est une manière d'effectuer cette pondération. Nous n'allons pas entrer dans les détails de la dérivation présentée dans les publications mentionnées ci-dessus mais nous nous limiterons à un bref commentaire. Ainsi, l'ordre zéro correspond à un plasma homogène dans lequel l'aspect discret des centres ioniques est négligé. Le premier ordre fait apparaître un ion entouré par le plasma homogène. Le second ordre fait appel à deux ions avec leurs nuages électroniques interagissant dans le plasma homogène (une moyenne est faite sur les distances entre les ions, *etc.*).

La constante diélectrique est une somme de toutes ces contributions et nous admettons, ce qui n'est pas évident, que la procédure converge, et que les premiers termes de ce développement constituent une bonne approximation. A chaque ordre, il faut soustraire du terme correspondant les contributions provenant d'un nombre inférieur d'ions.

Dans cette approche de développement en clusters, la constante diélectrique d'ordre zéro est la constante diélectrique du jellium, c'est-à-dire du plasma homogène ; elle peut être obtenue par la procédure détaillée dans [18, 19, 46]. Elle décrit les phénomènes collectifs dans le plasma, comme les plasmons par exemple.

La contribution du premier ordre a été étudiée dans la littérature, d'abord sur le plan théorique puis dans le cadre d'une application utilisant la théorie Thomas-Fermi et le modèle hydrodynamique de Bloch [18, 19, 39, 40, 41]. Elle fait apparaître la polarisabilité d'un ion (qui peut être décrite par le modèle de l'Atome Moyen (voir *sous-chapitre 2.7*) mais le formalisme peut être plus général) entouré par un plasma homogène. La soustraction du terme d'ordre zéro dans cette formule correspond à la soustraction des effets dus au plasma homogène, ces effets figurant déjà dans la constante diélectrique de l'ordre zéro. Séparément, chaque terme figurant dans la formule diverge, mais leur différence reste finie. Le coefficient d'extinction u en énergie est, selon le développement en clusters :

$$u = u^{(0)}(k, \omega) + u^{(1)}(k, \omega) + \dots \quad (4.17)$$

L'ordre zéro est la contribution du jellium et l'ordre un la contribution à un ion (dépendant linéairement de la densité ionique). L'ion est entouré par le plasma. Pour un potentiel extérieur dépendant du temps ayant la forme suivante : $e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$, la contribution d'ordre zéro s'écrit :

$$u^{(0)}(k, \omega) = \frac{4\pi e^2 \omega}{k^2 c} (-\text{Im} \chi^{(0)}(k, \omega)) \quad (4.18)$$

La contribution d'ordre un, quant à elle, a pour expression :

$$u^{(1)}(k, \omega) = \frac{4\pi e^2 \omega}{k^2 c} n_{at} [-Im < \vec{k} | \chi^{(1)} - \chi^{(0)} | \vec{k} >] = n_{at} \sigma_{at}^{(1)}(k, \omega) \quad (4.19)$$

où n_{at} est la densité d'atomes dans le plasma et $\sigma_{at}^{(1)}(k, \omega)$ l'ordre un de la section efficace de photo-absorption, qui s'écrit :

$$\sigma_{at}^{(1)}(k, \omega) = \frac{4\pi e^2 \omega}{k^2 c} n_{at} [-Im < \vec{k} | \chi^{(1)} - \chi^{(0)} | \vec{k} >] \quad (4.20)$$

En utilisant une notation faisant intervenir des opérateurs [43], la susceptibilité du plasma homogène $\chi^{(0)}$ et la susceptibilité du plasma homogène avec un ion $\chi^{(1)}$ s'écrivent, dans le cadre de l'approximation RPA (Random Phase Approximation) [43] :

$$\hat{\chi}^{(0)} = \chi^{(0)}_{(0)} \frac{1}{1 - \hat{K} \chi^{(0)}_{(0)}} \quad (4.21)$$

$$\chi^{(1)} = \chi^{(1)}_{(0)} \frac{1}{1 - \hat{K} \chi^{(1)}_{(0)}} \quad (4.22)$$

L'indice zéro caractérise les susceptibilités correspondant à des électrons non-interagissant (approximation des particules indépendantes). La forme du dénominateur indique l'existence de pôles pour la susceptibilité et donc de modes d'excitation collectifs. \hat{K} représente l'opérateur coulombien et la correction d'échange-corrélation V_{xc} , c'est-à-dire :

$$[\hat{K} \delta n](\vec{r}) = e^2 \int d\vec{r}' \frac{\delta n(\vec{r}', \omega)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \left[\frac{\partial V_{xc}(n)}{\partial n} \right]_{n=n(\vec{r})} \delta n(\vec{r}, \omega) \quad (4.23)$$

$$[\hat{K} \delta n](\vec{r}) = \int d\vec{r}' \left[e^2 \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\partial V_{xc}(n(\vec{r}))}{\partial n} \right] \delta n(\vec{r}', \omega) \quad (4.24)$$

En écrivant la relation 4.21 non plus en terme d'opérateurs mais en terme de fonctions de \vec{k} et de ω , il nous est possible d'écrire :

$$\chi^{(0)}(\vec{k}, \omega) = \frac{\chi^{(0)}(\vec{k}, \omega)}{1 - K_0(\vec{k}) \chi_0^{(0)}(\vec{k}, \omega)} \quad (4.25)$$

$\chi_0^{(0)}$ peut être calculé par l'expression de Lindhard qui s'écrit [65, 46] :

$$\chi_0^{(0)}(\vec{k}, \omega) = \frac{2}{(2\pi)^3} \int d\vec{l} (f_l - f_{|\vec{l}+\vec{k}|}) \frac{1}{\hbar\omega + \frac{\hbar^2}{2m}[(\vec{k} + \vec{l})^2 - l^2]} \quad (4.26)$$

où $f_l = \frac{1}{\exp\beta(\frac{\hbar^2 l^2}{2m}) + 1}$. Il est aisé de vérifier que :

$$\chi_0^{(0)}(\vec{k}, \omega) = \frac{n^{(0)}}{m\omega^2} k^2 + o(k^4) \quad (4.27)$$

où $n^{(0)}$ est la densité électronique. Cela permet d'écrire :

$$K_0(\vec{k}) \chi_0^{(0)}(\vec{k}, \omega) = \frac{4\pi e^2 n^{(0)}}{m\omega^2} + o(k^2) = \frac{\omega_p^2}{\omega^2} + o(k^2) \quad (4.28)$$

où ω_p est la pulsation plasma. Or, nous savons que :

$$K_0(\vec{k}) = \frac{4\pi e^2}{k^2} \quad (4.29)$$

Nous obtenons donc :

$$\chi^{(0)}(\vec{k}, \omega) = \frac{k^2}{4\pi e} \frac{\frac{\omega_p^2}{\omega^2}}{1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}} + o(k^2) \quad (4.30)$$

Les susceptibilités $\chi^{(p)}$ ($p = 0, 1$) sont définies comme suit :

$$\delta n^{(p)}(\vec{r}, \omega) = - \int d\vec{r}' \chi^{(p)}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) e\phi_{ext}(\vec{r}') \quad (4.31)$$

$-e$ est la charge de l'électron, et le potentiel ϕ_{ext} est défini par :

$$\phi_{ext}(\vec{r}, t) = \phi_{ext}(\vec{r}) e^{-i\omega t} = \phi_{ext} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (4.32)$$

L'expression figurant dans l'équation 4.19 peut être écrite sous la forme :

$$\langle \vec{k} | \chi^{(1)} - \chi^{(0)} | \vec{k} \rangle = \int d\vec{r} \int d\vec{r}' e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')} [\chi^{(1)}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) - \chi^{(0)}(\vec{r}, \vec{r}', \omega)] \quad (4.33)$$

$$\langle \vec{k} | \chi^{(1)} - \chi^{(0)} | \vec{k} \rangle = \frac{1}{e\phi_{ext}} \int d\vec{r} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \int d\vec{r}' [\chi^{(1)}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) - \chi^{(0)}(\vec{r}, \vec{r}', \omega)] e\phi_{ext}(\vec{r}') \quad (4.34)$$

et finalement :

$$\langle \vec{k} | \chi^{(1)} - \chi^{(0)} | \vec{k} \rangle = \frac{1}{e\phi_{ext}} \left[- \int d\vec{r} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} [\delta n^{(1)}(\vec{r}, \omega) - \delta n^{(0)}(\vec{r}, \omega)] \right] \quad (4.35)$$

Dans le cadre l'approximation dipolaire, la section efficace de photo-absorption contient l'expression suivante :

$$\lim_{k \rightarrow 0} \frac{1}{k^2} \langle \vec{k} | \chi^{(1)} - \chi^{(0)} | \vec{k} \rangle \quad (4.36)$$

En choisissant l'axe des z comme direction pour \vec{k} , nous obtenons :

$$\frac{1}{k^2} \langle \vec{k} | \chi^{(1)} - \chi^{(0)} | \vec{k} \rangle = \frac{1}{k^2} \frac{1}{e\phi_{ext}} \int d\vec{r} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \int d\vec{r}' [\chi^{(1)}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) - \chi^{(0)}(\vec{r}, \vec{r}', \omega)] e\phi_{ext}(\vec{r}') \quad (4.37)$$

$$\frac{1}{k^2} \langle \vec{k} | \chi^{(1)} - \chi^{(0)} | \vec{k} \rangle = \frac{1}{k^2} \frac{1}{e\phi_{ext}} \int d\vec{r} (1 - i\vec{k} \cdot \vec{r} + \dots) \int d\vec{r}' [\chi^{(1)}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) - \chi^{(0)}(\vec{r}, \vec{r}', \omega)] e\phi_{ext}(\vec{r}') \quad (4.38)$$

Le terme d'ordre zéro donne une contribution nulle, ce qui correspond au fait que la correction en densité ne peut pas changer le nombre de particules :

$$\int \delta n(\vec{r}, \omega) d\vec{r} = 0 \quad (4.39)$$

L'expression de $\delta n^{(p)}(\vec{r}, \omega)$ se construit de la façon suivante :

$$-e\phi^{(p)}(\vec{r}, \omega) = -eE_{ext}z + \int d\vec{r}' K^{(p)}(\vec{r}, \vec{r}') \delta n^{(p)}(\vec{r}', \omega) \quad (4.40)$$

d'où :

$$\delta n^{(p)}(\vec{r}, \omega) = - \int d\vec{r}' \chi^{(p)}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) e\phi^{(p)}(\vec{r}', \omega) \quad (4.41)$$

Le plus petit ordre non nul en k est le terme en k^2 , et ainsi :

$$\lim_{k \rightarrow 0} \frac{1}{k^2} < \vec{k} | \chi^{(1)} - \chi^{(0)} | \vec{k} > = \frac{1}{eE_{ext}} \int d\vec{r} z \int d\vec{r}' [\chi^{(1)}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) - \chi^{(0)}(\vec{r}, \vec{r}', \omega)] (-e) E_{ext} z' \quad (4.42)$$

La susceptibilité des particules non interagissant $\chi_0^{(p)}(\vec{r}, \vec{r}', \omega)$ s'écrit [68, 18, 96] :

$$\chi_0^{(p)}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = 2 \sum_{ij} f_i \left[\frac{\psi_{0i}^{(p)*}(\vec{r}) \psi_{0i}^{(p)}(\vec{r}') \psi_{0j}^{(p)}(\vec{r}) \psi_{0j}^{(p)*}(\vec{r}')}{\hbar\omega + \epsilon_i - \epsilon_j + i\delta} - \frac{\psi_{0i}^{(p)}(\vec{r}) \psi_{0j}^{(p)*}(\vec{r}') \psi_{0i}^{(p)*}(\vec{r}) \psi_{0j}^{(p)}(\vec{r}')}{\hbar\omega + \epsilon_j - \epsilon_i + i\delta} \right] \quad (4.43)$$

δ est un nombre infinitésimal dont le signe positif est lié au principe de causalité [68, 43]. L'expression précédente peut encore s'écrire :

$$\chi_0^{(p)}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = 2 \sum_{ij} (f_i - f_j) \frac{\psi_{0i}^{(p)*}(\vec{r}) \psi_{0i}^{(p)}(\vec{r}') \psi_{0j}^{(p)}(\vec{r}) \psi_{0j}^{(p)*}(\vec{r}')}{\hbar\omega + \epsilon_i - \epsilon_j + i\delta} \quad (4.44)$$

$$\lim_{k \rightarrow 0} \frac{1}{k^2} < \vec{k} | \chi^{(1)} - \chi^{(0)} | \vec{k} > = \frac{1}{eE_{ext}} \left[\int d\vec{r} z (\delta n_{dipôle}^{(1)}(\vec{r}, \omega) - \delta n_{dipôle}^{(0)}(\vec{r}, \omega)) \right] \quad (4.45)$$

$$\delta n_{dipôle}^{(p)}(\vec{r}, \omega) = - \int d\vec{r}' \chi^{(p)}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) eE_{ext} z' \quad (4.46)$$

On retrouve bien l'expression du *sous-chapitre 4.2*. En utilisant l'équation 4.43, nous pouvons réécrire l'équation 4.41 sous la forme :

$$\delta n^{(p)}(\vec{r}, \omega) = -2 \sum_i f_i [\psi_{0i}^{(p)*}(\vec{r}) \psi_{1i}^{(p,+)}(\vec{r}, \omega) + \psi_{0i}(\vec{r}) \psi_{1i}^{(p,-)*}(\vec{r}, \omega)] \quad (4.47)$$

où $\psi_{1i}^{(p,+)}(\vec{r}, \omega)$ est définie par :

$$\psi_{1i}^{(p,+)}(\vec{r}, \omega) = - \int d\vec{r}' \sum_j \frac{\psi_{0j}^{(p)}(\vec{r}) \psi_{0j}^{(p)*}(\vec{r}')}{\hbar\omega + \epsilon_i - \epsilon_j + i\delta} \psi_{0i}^{(p)}(\vec{r}') e\phi^{(p)}(\vec{r}', \omega) \quad (4.48)$$

et $\psi_{1i}^{(p,-)*}(\vec{r}, \omega)$ par :

$$\psi_{1i}^{(p,-)*}(\vec{r}, \omega) = \int d\vec{r}' \sum_j \frac{\psi_{0j}^{(p)*}(\vec{r}) \psi_{0j}^{(p)}(\vec{r}')}{\hbar\omega + \epsilon_j - \epsilon_i + i\delta} \psi_{0i}^{(p)*}(\vec{r}') e\phi^{(p)}(\vec{r}', \omega) \quad (4.49)$$

dont le conjugué s'écrit :

$$\psi_{1i}^{(p,-)}(\vec{r}, \omega) = - \int d\vec{r}' \sum_j \frac{\psi_{0j}^{(p)}(\vec{r}) \psi_{0j}^{(p)*}(\vec{r}')}{-\hbar\omega + \epsilon_i - \epsilon_j + i\delta} \psi_{0i}^{(p)}(\vec{r}') e\phi^{(p)*}(\vec{r}', \omega) \quad (4.50)$$

$\phi^{(p)}(\vec{r}, t)$ étant réel, nous disposons de l'identité :

$$\phi^{(p)}(\vec{r}, \omega) = \phi^{(p)*}(\vec{r}, -\omega) \quad (4.51)$$

$\psi_{1i}^{(p,+)}$ et $\psi_{1i}^{(p,-)}$ peuvent être écrites sous la forme :

$$\psi_{1i}^{(p,+)}(\vec{r}, \omega) = \psi_{1i}^{(p)}(\vec{r}, \epsilon_i + \hbar\omega) \quad (4.52)$$

et

$$\psi_{1i}^{(p,-)}(\vec{r}, \omega) = \psi_{1i}^{(p)}(\vec{r}, \epsilon_i - \hbar\omega) \quad (4.53)$$

$$\psi_{1i}^{(p)}(\vec{r}, \epsilon_i + \omega) = \int d\vec{r}' G_R^{(p)}(\vec{r}, \vec{r}', \epsilon_i + \hbar\omega) \psi_{0i}^{(p)}(\vec{r}') e\phi^{(p)}(\vec{r}', \omega) \quad (4.54)$$

Les équations 4.48 et 4.50 peuvent s'écrire à l'aide de fonctions de Green :

$$\psi_{1i}^{(p)}(\vec{r}, \epsilon_i - \omega) = \int d\vec{r}' G_R^{(p)}(\vec{r}, \vec{r}', \epsilon_i - \hbar\omega) \psi_{0i}^{(p)}(\vec{r}') e\phi^{(p)*}(\vec{r}', \omega) \quad (4.55)$$

où les $G_R^{(p)}$ représentent les fonctions de Green "retardées" :

$$G_R^{(p)}(\vec{r}, \vec{r}', E) = - \sum_j \frac{\psi_{0j}^{(p)}(\vec{r}) \psi_{0j}^{(p)*}(\vec{r}')}{E - \epsilon_j + i\delta} \quad (4.56)$$

Le caractère "retardé" de ces fonctions est assuré par le signe de δ . En effet, il est facile de vérifier que :

$$(E - H_0^{(p)}) G_R^{(p)}(\vec{r}, \vec{r}', E) = - \sum_j \psi_{0j}^{(p)}(\vec{r}) \psi_{0j}^{(p)*}(\vec{r}') = -\delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (4.57)$$

Cela nous permet d'étudier les équations non homogènes suivantes pour les fonctions du premier ordre :

$$(\epsilon_i + \hbar\omega - H_0^{(p)}) \psi_{1i}^{(p)}(\vec{r}, \epsilon_i + \hbar\omega) = -e\phi^{(p)}(\vec{r}, \omega) \psi_{0i}^{(p)}(\vec{r}) \quad (4.58)$$

$$(\epsilon_i - \hbar\omega - H_0^{(p)}) \psi_{1i}^{(p)}(\vec{r}, \epsilon_i - \hbar\omega) = -\psi_{0i}^{(p)}(\vec{r}) e\phi^{(p)*}(\vec{r}, \omega) \quad (4.59)$$

où :

$$H_0^{(0)} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \quad (4.60)$$

$$H_0^{(1)} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - eV(\vec{r}) \quad (4.61)$$

On peut tenir compte du fait que les sommes sur i dans l'équation 4.47 parcourent le spectre lié et le continuum. Pour cette raison, nous pouvons diviser la correction de la densité en deux parties : la partie correspondant aux électrons liés et la partie correspondant aux électrons libres.

$$\delta n^{(p)}(\vec{r}, \omega) = \delta n_{liés}^{(p)}(\vec{r}, \omega) \delta_{k,1} + \delta n_{libres}^{(p)}(\vec{r}, \omega) \quad (4.62)$$

p pouvant prendre les valeurs 0 ou 1.

$$\delta n_{liés}^{(0)} = 0 \quad (4.63)$$

$$\delta n_{liés}^{(1)}(\vec{r}, \omega) = 2 \sum_i f_i [\psi_{0i}^{(1)*}(\vec{r}) \psi_{1i}^{(1)}(\vec{r}, \epsilon_i + \hbar\omega) + \psi_{0i}^{(1)}(\vec{r}) \psi_{1i}^{(1)*}(\vec{r}, \epsilon_i - \hbar\omega)] \quad (4.64)$$

$$\delta n_{libres}^{(p)}(\vec{r}, \omega) = \frac{2}{h^3} \int d\vec{k} f(\vec{k}) [\psi_{0\vec{k}}^{(p)*}(\vec{r}) \psi_{1\vec{k}}^{(p)}(\vec{r}, \epsilon_i + \hbar\omega) + \psi_{0\vec{k}}^{(p)}(\vec{r}) \psi_{1\vec{k}}^{(p)*}(\vec{r}, \epsilon_i - \hbar\omega)] \quad (4.65)$$

Remarque : Dans le cas $p = 0$ les fonctions d'onde de l'ordre zéro sont les ondes planes. L'équation de Schrödinger s'écrit dans ce cas :

$$[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - eV_{xc}(n_0)] \psi_{0\vec{k}}^{(0)}(\vec{r}) = \epsilon_{\vec{k}} \psi_{0\vec{k}}^{(0)}(\vec{r}) \quad (4.66)$$

avec $\psi_{0\vec{k}}^{(0)}(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ et :

$$\epsilon_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - eV_{xc}(n_0) \quad (4.67)$$

Dans le cas $p = 1$, les fonctions d'ordre zéro correspondent aux états de diffusion dans un potentiel $V(\vec{r})$.

4.4 Etablissement d'une règle de somme pour la densité induite

Afin d'alléger la notation, nous omettrons, dans la suite, l'indice (p) caractérisant les fonctions d'onde et les fonctions de Green. ($p = 0$ correspond au jellium, $p = 1$ au jellium avec un ion, *etc.*). Considérons l'intégrale qui correspond au moment dipolaire de densité induite :

$$\begin{aligned} \int z \delta n(\vec{r}) d\vec{r} &= -2 \int d\vec{r} \int d\vec{r}' z \sum_i f_i [\psi_{0i}^*(\vec{r}) G_R(\vec{r}, \vec{r}', \epsilon_i + \hbar\omega) \psi_{0i}(\vec{r}') \\ &\quad + \psi_{0i}(\vec{r}) G_R(\vec{r}, \vec{r}', \epsilon_i - \hbar\omega) \psi_{0i}^*(\vec{r}')] U_{eff}(\vec{r}') \end{aligned} \quad (4.68)$$

où $U_{eff}(\vec{r}) = -e\phi_{ext}(\vec{r}) + \int d\vec{r}' [e^2 \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\partial V_{xc}(n(\vec{r}'))}{\partial n}] \delta n(\vec{r}', \omega)$. La définition de la fonction de Green :

$$G_R(\vec{r}, \vec{r}', \epsilon_i + \hbar\omega) = \frac{1}{H_0 - (\epsilon_i + \hbar\omega)} = \frac{1}{H_0 - \epsilon_i - \hbar\omega} = \frac{1}{\hbar\omega} \frac{1}{(H_0 - \epsilon_i)/(\hbar\omega) - 1} \quad (4.69)$$

nous permet d'écrire formellement :

$$G_R(\vec{r}, \vec{r}', \epsilon_i + \hbar\omega) = -\frac{1}{\hbar\omega} \frac{1}{1 - (H_0 - \epsilon_i)/(\hbar\omega)} = -\frac{1}{\hbar\omega} \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{H_0 - \epsilon_i}{\hbar\omega}\right)^k \quad (4.70)$$

Appliquons cette opération à une fonction arbitraire $f(\vec{r})$:

$$G_R(\vec{r}, \vec{r}', \epsilon_i + \hbar\omega)f = -\frac{1}{\hbar\omega} \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{H_0 - \epsilon_i}{\hbar\omega}\right)^k f = -\frac{1}{\hbar\omega} f - \frac{1}{\hbar\omega} \sum_{k=1}^{\infty} \left(\frac{H_0 - \epsilon_i}{\hbar\omega}\right)^k f \quad (4.71)$$

autrement dit :

$$G_R(\vec{r}, \vec{r}', \epsilon_i + \hbar\omega)f = -\frac{1}{\hbar\omega} f - \frac{1}{\hbar\omega} \sum_{k'=1}^{\infty} \left(\frac{H_0 - \epsilon_i}{\hbar\omega}\right)^{k'} \left(\frac{H_0 - \epsilon_i}{\hbar\omega}\right) f \quad (4.72)$$

Nous disposons donc de la relation suivante :

$$G_R(\vec{r}, \vec{r}', \epsilon_i + \hbar\omega)f = -\frac{1}{\hbar\omega} f + G_R(\vec{r}, \vec{r}', \epsilon_i + \hbar\omega) \left(\frac{H_0 - \epsilon_i}{\hbar\omega}\right) f \quad (4.73)$$

Nous utilisons ici et dans ce qui suit une notation abrégée. Les égalités faisant intervenir les fonctions de Green sont exactes au sens "sous l'intégrale", c'est-à-dire que les fonctions de Green préservent ici leur caractère d'opérateur. L'application de la relation 4.73 à $z\psi_{0i}$ donne :

$$G_R(\vec{r}, \vec{r}', \epsilon_i + \hbar\omega)z\psi_{0i}(\vec{r}) = -\frac{1}{\hbar\omega}z\psi_{0i}(\vec{r}) + G_R(\vec{r}, \vec{r}', \epsilon_i + \hbar\omega) \left(\frac{H_0 - \epsilon_i}{\hbar\omega}\right)z\psi_{0i}(\vec{r}) \quad (4.74)$$

$$\left(\frac{H_0 - \epsilon_i}{\hbar\omega}\right)z\psi_{0i}(\vec{r}) = \frac{1}{\hbar\omega} \left[\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 - eV(\vec{r}) - \epsilon_i \right] z\psi_{0i}(\vec{r}) \quad (4.75)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{\hbar\omega} \left[\psi_{0i}(\vec{r}) \frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 z - 2 \frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla} \psi_{0i}(\vec{r}) \vec{\nabla} z - z \left(\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 - eV(\vec{r}) - \epsilon_i \right) \psi_{0i}(\vec{r}) \right] \\ &= -\frac{\hbar^2}{\hbar\omega m} \frac{\partial}{\partial z} \psi_{0i}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (4.76)$$

De cette manière, nous obtenons les identités :

$$G_R(\vec{r}, \vec{r}', \epsilon_i + \hbar\omega)z\psi_{0i}(\vec{r}) = -\frac{1}{\hbar\omega}z\psi_{0i}(\vec{r}) - \frac{\hbar^2}{\hbar\omega m} G_R(\vec{r}, \vec{r}', \epsilon_i + \hbar\omega) \frac{\partial}{\partial z} \psi_{0i}(\vec{r}) \quad (4.77)$$

et :

$$G_R(\vec{r}, \vec{r}', \epsilon_i - \hbar\omega)z\psi_{0i}(\vec{r}) = \frac{1}{\hbar\omega}z\psi_{0i}(\vec{r}) + \frac{\hbar^2}{\hbar\omega m} G_R(\vec{r}, \vec{r}', \epsilon_i - \hbar\omega) \frac{\partial}{\partial z} \psi_{0i}(\vec{r}) \quad (4.78)$$

Cela nous permet d'écrire :

$$\begin{aligned}
\int z \delta n(\vec{r}) d\vec{r} = & -2 \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \sum_i f_i \left[\left(-\frac{z}{\hbar\omega} \psi_{0i}^*(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}') \right) \right. \\
& - \frac{\hbar^2}{\hbar\omega m} \frac{\partial}{\partial z} \psi_{0i}^*(\vec{r}) G_R(\vec{r}, \vec{r}', \epsilon_i + \hbar\omega) \left. \right) \psi_{0i}(\vec{r}') \\
& + \left(\frac{z}{\hbar\omega} \psi_{0i}(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}') + \frac{\hbar^2}{\hbar\omega m} \frac{\partial}{\partial z} \psi_{0i}(\vec{r}) G_R(\vec{r}, \vec{r}', \epsilon_i - \hbar\omega) \right) \left. \psi_{0i}^*(\vec{r}') \right] U_{eff}(\vec{r}, \vec{r}') \quad (4.79)
\end{aligned}$$

Les deux termes contenant des fonctions de Dirac se simplifient et :

$$\begin{aligned}
\int z \delta n(\vec{r}) d\vec{r} = & -2 \int d\vec{r} \int d\vec{r}' z \sum_i f_i \frac{\hbar^2}{\hbar\omega m} \left[-\frac{\partial}{\partial z} \psi_{0i}^*(\vec{r}) G_R(\vec{r}, \vec{r}', \epsilon_i + \hbar\omega) \psi_{0i}(\vec{r}') \right. \\
& \left. + \frac{\partial}{\partial z} \psi_{0i}(\vec{r}) G_R(\vec{r}, \vec{r}', \epsilon_i - \hbar\omega) \psi_{0i}^*(\vec{r}') \right] U_{eff}(\vec{r}, \vec{r}') \quad (4.80)
\end{aligned}$$

Grâce à la présence de la double intégration sur \vec{r} et \vec{r}' , nous pouvons considérer l'opérateur de Green comme agissant sur une fonction de \vec{r} . Nous avons en effet :

$$G_R^*(\vec{r}, \vec{r}', \epsilon_i + \hbar\omega) = G_R(\vec{r}, \vec{r}', \epsilon_i - \hbar\omega) \quad (4.81)$$

Calculons à présent l'expression :

$$\begin{aligned}
\frac{H_0 - \epsilon_i}{\hbar\omega} \frac{\partial}{\partial z} \psi_{0i}^*(\vec{r}) &= \frac{1}{\hbar\omega} \left(-\frac{\hbar^2 \vec{\nabla}^2}{2m} - eV(\vec{r}) - \epsilon_i \right) \frac{\partial}{\partial z} \psi_{0i}^*(\vec{r}) \\
&= \frac{1}{\hbar\omega} \left[\frac{\partial}{\partial z} \left(-\frac{\hbar^2 \vec{\nabla}^2}{2m} - eV(\vec{r}) - \epsilon_i \right) \psi_{0i}^*(\vec{r}) - e \frac{\partial V(\vec{r})}{\partial z} \psi_{0i}^*(\vec{r}) \right] \\
&= -e \frac{1}{\hbar\omega} \frac{\partial V(\vec{r})}{\partial z} \psi_{0i}^*(\vec{r}) \quad (4.82)
\end{aligned}$$

Ce qui permet d'écrire, en appliquant 4.73 à $\frac{\partial}{\partial z} \psi_{0i}^*(\vec{r})$:

$$G_R(\vec{r}, \vec{r}', \epsilon_i + \hbar\omega) \frac{\partial}{\partial z} \psi_{0i}^*(\vec{r}) = -\frac{1}{\hbar\omega} \frac{\partial}{\partial z} \psi_{0i}^*(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}') + \frac{e}{\hbar\omega} G_R(\vec{r}, \vec{r}', \epsilon_i + \hbar\omega) \frac{\partial V(\vec{r})}{\partial z} \psi_{0i}^*(\vec{r}) \quad (4.83)$$

ou encore :

$$\frac{\partial}{\partial z} \psi_{0i}(\vec{r}) G_R^*(\vec{r}, \vec{r}', \epsilon_i + \hbar\omega) = -\frac{1}{\hbar\omega} \frac{\partial}{\partial z} \psi_{0i}(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}') + \frac{e}{\hbar\omega} \frac{\partial V(\vec{r})}{\partial z} \psi_{0i}(\vec{r}) G_R^*(\vec{r}, \vec{r}', \epsilon_i + \hbar\omega) \quad (4.84)$$

La substitution de 4.84 dans l'expression du moment dipolaire de la densité induite permet d'obtenir :

$$\int z \delta n(\vec{r}) d\vec{r} = -2 \int d\vec{r} \int d\vec{r}' z \sum_i f_i \frac{\hbar^2}{\hbar\omega m} \left[-\left(-\frac{1}{\hbar\omega} \frac{\partial}{\partial z} \psi_{0i}^*(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}') \right) \right.$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{e}{\hbar\omega} \frac{\partial V(\vec{r})}{\partial z} \psi_{0i}(\vec{r}') \psi_{0i}^*(\vec{r}) G_R(\vec{r}, \vec{r}', \epsilon_i + \hbar\omega) \psi_{0i}(\vec{r}) \\
& + \left[\frac{1}{\hbar\omega} \frac{\partial}{\partial z} \psi_{0i}(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}') \right. \\
& \left. + \frac{e}{\hbar\omega} \frac{\partial V(\vec{r})}{\partial z} \psi_{0i}(\vec{r}) G_R(\vec{r}, \vec{r}', \epsilon_i - \hbar\omega) \right] \psi_{0i}^*(\vec{r}') U_{eff}(\vec{r}') \quad (4.85)
\end{aligned}$$

L'expression précédente peut s'écrire sous la forme :

$$\begin{aligned}
\int z \delta n(\vec{r}) d\vec{r} &= -2 \int d\vec{r} \int d\vec{r}' z \sum_i f_i \frac{\hbar^2}{m(\hbar\omega)^2} \left[\frac{\partial}{\partial z} \psi_{0i}^*(\vec{r}) \psi_{0i}(\vec{r}) \right. \\
& + \frac{\partial}{\partial z} \psi_{0i}(\vec{r}) \psi_{0i}^*(\vec{r}) \\
& + e \frac{\partial V(\vec{r})}{\partial z} [\psi_{0i}^*(\vec{r}) G_R(\vec{r}, \vec{r}', \epsilon_i + \hbar\omega) \psi_{0i}(\vec{r}') \\
& \left. + \psi_{0i}(\vec{r}) G_R(\vec{r}, \vec{r}', \epsilon_i - \hbar\omega) \psi_{0i}^*(\vec{r}') \right] U_{eff}(\vec{r}') \quad (4.86)
\end{aligned}$$

ou encore :

$$\begin{aligned}
\int z \delta n(\vec{r}) d\vec{r} &= -\frac{2}{m\omega^2} \int d\vec{r}' \sum_i f_i \frac{\partial}{\partial z} (\psi_{0i}^*(\vec{r}) \psi_{0i}(\vec{r})) U_{eff}(\vec{r}') \\
& - \frac{2e}{m\omega^2} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' z \sum_i f_i \frac{\partial V(\vec{r})}{\partial z} [\psi_{0i}^*(\vec{r}) G_R(\vec{r}, \vec{r}', \epsilon_i + \hbar\omega) \psi_{0i}(\vec{r}') \\
& + \psi_{0i}(\vec{r}) G_R(\vec{r}, \vec{r}', \epsilon_i - \hbar\omega) \psi_{0i}^*(\vec{r}') U_{eff}(\vec{r}') \quad (4.87)
\end{aligned}$$

L'expression précédente peut s'écrire :

$$\int z \delta n(\vec{r}) d\vec{r} = -\frac{1}{m\omega^2} \int d\vec{r}' \left[\frac{\partial}{\partial z'} n_0(\vec{r}') \right] U_{eff}(\vec{r}') - \frac{e}{m\omega^2} \int d\vec{r}' \frac{\partial V(\vec{r}')}{\partial z} \delta n(\vec{r}') \quad (4.88)$$

Nous avons obtenu une relation très intéressante car elle lie le potentiel et la densité induite avec les gradients de la densité et du potentiel de l'équilibre. Cette relation, qui est une règle de somme, ne contient pas les fonctions d'onde de manière explicite.

Si le premier terme de l'équation 4.88 est égal à zéro, c'est-à-dire par exemple quand nous prenons le potentiel effectif U_{eff} égal à zéro, la règle de somme 4.88 devient :

$$\int z \delta n(\vec{r}) d\vec{r} = -\frac{e}{m\omega^2} \int d\vec{r}' \frac{\partial V(\vec{r}')}{\partial z} \delta n(\vec{r}') \quad (4.89)$$

Cette règle de somme sur la densité induite est liée à la formule de Bethe et Salpeter [2, 17] :

$$\langle \beta | \vec{p} \cdot \hat{e} | \alpha \rangle = i m \omega_{\alpha\beta} \langle \beta | \vec{r} \cdot \hat{e} | \alpha \rangle = -\frac{e i}{\omega_{\alpha\beta}} \langle \beta | \hat{e} \cdot \vec{\nabla} V | \alpha \rangle \quad (4.90)$$

où $|\alpha\rangle$ et $|\beta\rangle$ sont deux états d'énergie électroniques, $\omega_{\alpha\beta}$ la fréquence de la transition de $|\alpha\rangle$ vers $|\beta\rangle$, m la masse de l'électron et \vec{p} son impulsion. Cette formule est une conséquence directe de la relation de commutation entre l'impulsion et le Hamiltonien :

$$[\vec{p}, H] = \vec{p}H - H\vec{p} = -\frac{e\hbar}{i}\vec{\nabla}V \quad (4.91)$$

où H est le Hamiltonien exact : $H = \frac{p^2}{2m} - eV$. L'égalité 4.90 peut encore s'écrire :

$$\langle \beta | \vec{r} \cdot \hat{e} | \alpha \rangle = -\frac{e}{m(\omega_{\alpha\beta})^2} \langle \beta | \hat{e} \cdot \vec{\nabla} V | \alpha \rangle \quad (4.92)$$

La règle de somme 4.89 peut être considérée comme une expression intégrale d'une sommation de l'égalité de Bethe et Salpeter 4.92. Il est également facile de montrer que nous pouvons obtenir une égalité analogue à l'égalité de Bethe et Salpeter en nous limitant à un seul indice i . Les fonctions d'onde $\psi_{1i}^{(p,+)}(\vec{r}, \omega) = \psi_{1i}^{(p,+)}(\vec{r}, \epsilon_i + \hbar\omega)$ et $\psi_{1i}^{(p,-)}(\vec{r}, \omega) = \psi_{1i}^{(p)}(\vec{r}, \epsilon_i - \hbar\omega)$ correspondent à des énergies propres dont la différence en valeur absolue avec l'énergie propre des fonctions ψ_{0i} est $\hbar\omega$. Cette valeur de ω est la fréquence de la transition $\alpha \rightarrow \beta$. Le fait de prendre U_{eff} égal à zéro revient à transformer les fonctions ψ_{1i} en fonctions libres ψ_{0i} finales.

La présence du terme $-\frac{1}{\omega^2} \int d\vec{r}' \frac{\partial}{\partial z'} n_0(\vec{r}') U_{eff}(\vec{r}')$ illustre le fait que la réponse en densité dipolaire dans ce formalisme où les électrons liés et libres sont traités de la même manière est localisée, car $\frac{\partial}{\partial z} n_0(\vec{r}')$ a un support fini.

Ishikawa *et al* [52, 51] ont montré dans le cas de l'approximation Thomas-Fermi et du modèle hydrodynamique de Bloch que la densité induite comprend un terme dipolaire et un terme correspondant aux ondes de plasma sortantes. La présence des ondes sortantes est la difficulté principale que nous rencontrons dans le cas quantique de notre approche de la réponse linéaire dynamique dans un plasma. Cette présence rend difficile l'établissement du comportement asymptotique des fonctions d'onde des électrons libres. Il est important de mentionner que les intégrales du membre de droite des équations 4.88 et 4.92 sont conditionnellement convergentes. Dans le cas présent, la convergence des intégrales est assurée en ajoutant un infinitésimal imaginaire pur à la pulsation, c'est-à-dire en remplaçant ω par $\omega + i\delta$. Cette "transformation" est également nécessaire dans le cas de la formule de Bethe et Salpeter 4.90. Du point de vue physique, le caractère conditionnel de la convergence provient du principe de causalité. Mathématiquement, cela se traduit pour simplifier par le fait que toutes les fonctions d'onde appartiennent à un espace de Hilbert, dont l'une des propriétés doit être d'assurer l'intégrabilité L^2 de ces fonctions d'onde. C'est dans ce sens que les observables en mécanique quantique doivent être des opérateurs hermitiques.

Cependant, si nous avons prouvé la localisation de la réponse dipolaire en densité, la question du comportement asymptotique des fonctions d'onde des électrons libres reste ouverte. Une solution peut être de choisir, en l'absence des oscillations collectives, les ondes libres sortantes comme solutions asymptotiques de l'équation de Schrödinger. Dans ce cas, il serait possible de calculer le potentiel auto-cohérent dépendant de la fréquence généré par les ondes libres sortantes par une méthode itérative. En principe cela permettrait de résoudre le problème dans le cas où le passage des modes particule-trou aux modes collectifs serait négligeable. Cependant, rien ne permet de dire que ce choix soit physiquement satisfaisant ni même acceptable. L'établissement de la règle de somme 4.88 ne fournit pas de réponse à ce sujet, mais elle est importante car elle nous apprend que la réponse dipolaire provenant du centre atomique est localisée et elle précise la forme du terme supplémentaire qui n'existe pas dans la formule de Bethe et Salpeter. Il est également important de préciser que la réponse linéaire en terme de potentiel ne peut pas être localisée, ce qui constitue une manifestation de la complexité du comportement des fonctions d'onde d'électrons libres et du rôle des divergences existant dans le potentiel induit. Il reste

encore beaucoup de chemin à parcourir pour comprendre le rôle des électrons libres dans le cadre de cette théorie. Il est possible que des investigations plus avancées mettent en évidence la possibilité de passage d'un mode collectif à un mode électron-trou.

Chapitre 5

Conclusion

La partie principale de ce travail de thèse est une nouvelle approche des ions dans les plasmas à l'équilibre thermodynamique local traités dans l'approximation des supraconfigurations. Dans cette approche les supraconfigurations sont groupées en ions et les volumes et fractions ioniques sont calculées en imposant l'égalité de la pression au bord de chaque sphère ionique. Du point de vue conceptuel, cette méthode constitue un progrès par rapport à l'approche standard appliquée dans un code développé au CEA [21] et dans laquelle tous les ions ont le même volume. En effet, elle permet de traiter l'écrantage de tous les ions du plasma avec une même pression, c'est-à-dire dans les mêmes conditions thermodynamiques. Le choix de la normalisation des fonctions d'onde des électrons liés dans tout l'espace et pas seulement à l'intérieur de la sphère ionique nous a amenés à définir une notion de "charge réelle", différente de la charge entière. Cette notion permet de prendre en compte le fait que les fonctions d'onde peuvent, dans certains cas, s'étendre au-delà de la sphère de Wigner-Seitz. Dans un large domaine de variation des paramètres caractéristiques d'un plasma correspondant aux conditions expérimentales actuelles, les distributions ioniques que nous avons obtenues sont relativement proches des distributions données par la méthode standard. Les calculs de photo-absorption montrent que les spectres obtenus dans le cadre de la nouvelle méthode sont également peu différents de ceux obtenus avec la méthode standard. Cela constitue une validation du calcul auto-cohérent des supraconfigurations avec densités ioniques toutes identiques. La raison principale à cela est que ce sont les ions les plus probables qui contribuent le plus à la photo-absorption. La situation s'avère différente dans des cas où l'ionisation par pression devient importante. Nous avons présenté un cas dans lequel les résonances accompagnant l'ionisation par pression qui apparaissent dans les spectres obtenus avec la méthode standard sont très "adoucies" dans les spectres obtenus avec notre nouvelle approche. Les conditions expérimentales de température et de densité correspondant à de telles situations pourront être établies avec les lasers de la future génération. Les spectres lié-libre peuvent alors présenter des différences notables. Le fait que dans des cas de densité élevée, des résonances peuvent quasiment disparaître dans le spectre, semble confirmer que la nouvelle thermodynamique représente un pas considérable dans le traitement de l'ionisation par pression. Cependant, il semble indéniable que le traitement complet de l'ionisation par pression devrait inclure le traitement quantique des électrons libres, en vue d'une détermination auto-cohérente des résonances. Nous avons par ailleurs présenté des comparaisons avec des spectres expérimentaux obtenus dans le cas d'un échantillon multicouche d'aluminium et de nickel par l'équipe de Claude Chenais-Popovics au LULI (Ecole polytechnique) [28].

Le traitement quantique des électrons libres est également indispensable pour prendre en

compte les corrélations dynamiques entre les électrons liés et les électrons libres. Une telle approche semble incontournable pour comprendre le rôle des électrons libres ainsi que l'influence des ions voisins dans l'étude de la photo-absorption. Elle permettrait de prendre en compte le mélange des transitions lié-lié, lié-libre et libre-libre. Les difficultés de convergence d'une méthode développée au laboratoire ces dernières années nous ont amenés à approfondir notre compréhension de la densité induite, du potentiel et des fonctions d'onde des électrons libres. Du point de vue pratique, nous avons rencontré des difficultés provenant du comportement asymptotique des fonctions d'onde des électrons libres. Le travail effectué lors de cette thèse a permis d'établir une nouvelle règle de somme concernant la densité induite. Cette règle de somme permet de mieux comprendre la localisation de la réponse linéaire dans les champs des centres ioniques.

Quoi qu'il en soit, il semble bien que les effets de densité statiques et dynamiques ne soient pas très importants dans les conditions de température et de densité des expériences de photo-absorption actuelles avec des cibles chauffées radiativement. Les densités impliquées dans les expériences du même type qui seront réalisées avec les lasers de la future génération nous permettront peut-être de mesurer ces effets, et ainsi de valider et d'améliorer nos modélisations de la thermodynamique des plasmas denses. Des nouvelles mesures de l'équation d'état seront également possibles, et il sera envisageable de mieux décrire l'interaction entre le rayonnement et le plasma dans des conditions extrêmes de température et de densité. Nous espérons que les méthodes théoriques proposées au cours de cette thèse seront utiles pour la modélisation des expériences futures.

Bibliographie

- [1] Abramowitz M., Stegun I.A., *Handbook of Mathematical Functions*, Ninth printing (U.S. GPO, Washington D.C., 1970)
- [2] Armstrong B.H., Nicholls R.W. (1992), *Absorption and Transfer of Radiation in Heated Atmospheres*, Pergamon, Oxford
- [3] Baker G.A., Johnson J.D. (1991), Phys. Rev. A 44, 2271
- [4] Ball J.A., Wheeler J.A., Firemen E.L. (1973), Rev. Mod. Phys. 45(3), 333
- [5] Bargmann V. (1952), Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 38, 361
- [6] Bar Shalom A., Klapisch M., Oreg J. (1988), Phys. Rev. A , 1988
- [7] Bar Shalom A, Oreg J., Goldstein W.H., Shvarts D., Zigler A. (1989), Phys. Rev. A 40, 3183
- [8] Bar Shalom A, Oreg J., Goldstein W.H. (1994), JQSRT 51, 27
- [9] Bauche-Arnoult C., Bauche J., Klapisch M. (1982), Phys. Rev. A 25, 2641
- [10] Bauche-Arnoult C., Bauche J., Klapisch M. (1978) J. Opt. Soc. Am., 68, 1136
- [11] Bauche-Arnoult C., Bauche J., Klapisch M. (1984), Phys. Rev. A 30, 3026
- [12] Bauche-Arnoult C., Bauche J., Klapisch M. (1985), Phys. Rev. A 31, 2248
- [13] Bauche J., Bauche-Arnoult C., Klapisch M. (1988), Adv. Atom. Molec. Phys. 23, 131
- [14] Bauche J., Bauche-Arnoult C., Klapisch M. (1979), Phys. Rev. A 20, 2424
- [15] Bauche J., Bauche-Arnoult C., Klapisch M. (1982), J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. 15, 2325
- [16] Baus M., Hansen J.P. (1980) Phys. Rep. 59, 1
- [17] Bethe H.A., Salpeter E.E., *Quantum Mechanics of One- and Two-electron Atoms*, Springer-Verlag, Berlin, 1957
- [18] Blenski T., Cichocki B. (1992), Laser and Particle Beams 10, 299
- [19] Blenski T., Cichocki B. (1994), JQSRT 51, 49
- [20] Blenski T., Grimaldi A., Perrot F. (1997), Phys. Rev. E 55, R4889
- [21] Blenski T., Grimaldi A., Perrot F. (2000), JQSRT 65, 91
- [22] Blenski T., Grimaldi A., Perrot F. (1995), Rapport CEA/LV/DET/EC 238, "un programme de calcul d'opacité par la méthode des supraconfigurations"
- [23] Blenski T., Ishikawa K. (1995), Phys. Rev. E 51, 4869
- [24] Blenski T., *non publié*

-
- [25] Burgess D., Lee R.L. (1982), J. Phys. Colloq. C2 43, 413
 - [26] Chenais-Popovics C., Gilleron F., Fajardo M., Merdji H., Miβalla T., Gauthier J.C., Renaudin P., Gary S., Bruneau J., Perrot F., Blenski T., Eidmann K., Fölsner W. (2001), JQSRT 65, 117
 - [27] Chenais-Popovics C., Fajardo M., Thais F., Gilleron F., Gauthier J.C., Eidmann K., Fölsner W., Blenski T., Perrot F., Bauche-Arnoult C., Bachelier A., Bauche J. (2001), JQSRT 71(2-6), 249
 - [28] Chenais-Popovics C., Fajardo M., Gautier J.C., Thais F., Blenski T., Gilleron F., Pain J.C., Fölsner W., Eidmann K.; Proceeding of the Conference IFSA 2001, Kyoto, 9-14 September 2001, Elsevier
 - [29] Chenais-Popovics C. *et al*, Proceeding of the Conference RPHDM 2002, Saint-Malo, 16-20 September 2002, *à paraître*
 - [30] Chenais-Popovics C. (2002), Laser and Particle Beams 20, 291
 - [31] Cowan R.D., *The Theory of Atomic Structures and Spectra* (University of California press, Berkeley, 1981), 201
 - [32] Cox A.N. (1965), *Stellar absorption coefficients and opacities*, Chap. 3, in *Stellar structure* (Vol. VIII of *Stars and stellar Systems*, ed. by Aller L.H., Mc Laughlin D.B., Univ. of Chicago Press, Chicago
 - [33] Crowley B.J.B. (1990), Phys. Rev. A 41, 2179
 - [34] Dias E.W.B., Chakraborty H.S., Deshmukh P.C., Manson S.T., Hemmers O., Glans P., Hansen D.L., Wang H., Whitfield S.B., Lindle D.W., Wehlitz R., Levin J.C., Sellin I.A., Perera R.C.C. (1997), Phys. Rev. Lett. 78(24), 4553
 - [35] Dirac P.A.M. (1928), Proc. Roy. Soc. A117, 611
 - [36] Ebeling W., Förster A., Kremp D., Schlages M. (1989), Physica A 159, 285
 - [37] Ebeling W., Leike I. (1991), Physica A 170, 682
 - [38] Eddington A.S. (1926), *The internal constitution of the stars*, Cambridge Univ. Press.
 - [39] Felderhof B.U., Blenski T., Cichocki B. (1995a), Physica A 217, 161
 - [40] Felderhof B.U., Blenski T., Cichocki B. (1995a), Physica A 217, 175
 - [41] Felderhof B.U., Blenski T., Cichocki B. (1995a), Physica A 217, 196
 - [42] Fermi E. (1928), Z. Phys. 48, 73
 - [43] Fetter A.L., Walecka J.D. (1971), *Quantum Theory of Many Particle Systems*, Mac-Graw-Hill Book Company
 - [44] Feynman R.P., Metroplis N., Teller E. (1949), Phys. Rev. 75(10), 1561
 - [45] Gilleron F. (2000), *Thèse de doctorat*, Ecole Polytechnique
 - [46] Gouedard C., Deutsch C. (1978), J. Math. Phys. 19, 1
 - [47] Hohenberg P. and Kohn W. (1964), Phys. Rev. 136, 864
 - [48] Horowitz B., Thieberger R. (1974), Physica (Utr.) 71, 99
 - [49] Ichimaru S. (1992), *Frontiers in Physics : Statistical Physics*, Addison Wesley
 - [50] Ichimaru S. (1982), Rev. Mod. Phys. 54, 1017

-
- [51] Ishikawa K., Felderhof B.U., Blenski T., Cichocki B. (1998), *Plasma Physics* 60(4), 787
 - [52] Ishikawa K. (1995), *Thèse de doctorat*, Rheinlich-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen (Deutschland)
 - [53] Iyetomi H., Ichimaru S. (1986), *Phys. Rev. E* 34, 433
 - [54] Janak J.F. (1974) *Phys. Rev. B* 9(10), 3985
 - [55] Kirzhnits D.A., Lozovik E., Shpatakovskaya G.V. (1975), *Usp. Fiz. Nauk* 117, 3-47
 - [56] Kleinman L. (1991), *Phys. Rev. B* 43(5), 3918
 - [57] Koenig E. (1972), *Physica* 62, 393
 - [58] Kohn W., Majundar C. (1965), *Phys. Rev. A* 138, 1617
 - [59] Kohn W., Sham L.J. (1965), *Phys. Rev.* 140(4A), A1133
 - [60] Kramers H.A. (1923), *Phil. Mag.* 46, 836
 - [61] Landau L., Lifschitz E. (1966), *Quantum Mechanics*, Mir (Moscow)
 - [62] Latter R. (1953), *Phys. Rev.* 92, 626
 - [63] Lawson J.D. (1958), *Proc. Roy. Soc. B* 70, 6
 - [64] Legrand P., Perrot F. (2001), *J. Phys. : Condens. Matter* 13, 287
 - [65] Lindhard J. (1954), *K. Dan. Vidensk. Selsk. Math.-Fys. Medd.* 28, 1
 - [66] Lundqvist S., March N.H. (1983), *Theory of the homogeneous electron gas*, Plenum, New York
 - [67] Chapman S., Cowling T.E. (1970), *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*, Cambridge University Press
 - [68] Mahan G.D., Subbaswamy K.R. (1990), *Local Density Theory of Polarisability*, Plenum, New-York
 - [69] Marshak and Bethe (1940), *Astrophys. J.* 91, 239
 - [70] Mayer H. (1964), *JQSRT* 4, 585
 - [71] Mermin N.D. (1963), *Ann. Phys. N.Y.* 21, 99
 - [72] Mermin N.D. (1965), *Phys. Rev.* 137, A1441
 - [73] More R.M. (1985), *Adv. At. Mol. Phys.* 21, 305
 - [74] Morse P.M. (1940), *Astrophys. J.* 92, 27
 - [75] Moszkowski (1962), *Prog. Theor. Phys.* 28, 1
 - [76] Nikiforov A.F., Novikov V.G., Uvarov V.B. (1987), *Teplofiz. Vys. Temp.* 25(1), 12
 - [77] Novikov V.G. (1992), *Teplofizika Vysokikh Temperatur* 30(4), 701
 - [78] Perrot F. (1979), *Phys. Rev A* 20(2), 586
 - [79] Perrot F., Blenski T., Grimaldi A. (1997), *JQSRT* 58(4-6), 845
 - [80] Peyrusse O. (2001), *JQSRT* 71(2-6), 571
 - [81] Peyrusse O. (1999), *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* 32(3), 683
 - [82] Ramis R., Schmalz R.F., Meyer-Ter-Vehn J. (1988), *Computer Physics Communications* 49, 475
 - [83] Rose S.J. (1994), *Physics World* (April), 56

- [84] Rose S.J. (1992), J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. 25, 1667
- [85] Rosseland S. (1924), Monthly Not. Roy. Astron. Soc. 84, 525
- [86] Rozsnyai B.F. (1972), Phys. Rev. A 5(3), 1137
- [87] More R.M., Skupsky S. (1976), Phys. Rev. A 14(1), 474
- [88] Seitz W.S., Lundholm D.V. (1964), J. Opt. Soc. Am. 54, 315
- [89] Slater J.C., Krutter H.M. (1935), Phys. Rev. 47, 559
- [90] Slater J.C. (1929), Phys. Rev. 34, 1293
- [91] Stehle C., Gilles D., Demura A.V. (2000) Eur. Phys. J. D 12, 355
- [92] Stewart J.C., Pyatt K.D. (1966), Astrophys. J. 144, 1203
- [93] Thomas L.H. (1927), Proc. Cambridge Philos. Soc. 23, 542
- [94] Turck-Chièze S., Basu S., Brun A.S., Christensen-Dalsgaard J., Eff-Dawich A., Lopes I., Pérez-Hernandez F., Berthomieu G., Provost J., Ulrich R.K., Baudin F., Boumier P., Charra J., Gabriel A.H., Garcia R.A., Grec G., Renaud C., Robillot J.M., Roca Cortès T. (1997), Sol. Phys. 175, 247
- [95] Van Leeuwen J.M.J., Groeneveld J., De Boer J. (1959) Physica 25, 792
- [96] Zangwill , Soven (1980), Phys. Rev. A 21, 1561

Annexe A

Eléments de matrice I , V et éléments de matrice de transition

Elements de matrice I et V

Dans cette annexe nous présentons les formules pour les quantités I et V qui interviennent dans l'expression de l'énergie moyenne d'une configuration d'électrons liés.

Dans le cas d'une sous-couche non-relativiste (n, l) , I_s s'écrit, d'après Cowan [31] :

$$I_s = \langle s | K | s \rangle + \langle s | -\frac{Ze^2}{|\vec{r}|} | s \rangle = \int_0^\infty [\epsilon_s - eV(r) - \frac{Ze^2}{|\vec{r}|}] [y_{n_s, l_s}(r)]^2 dr \quad (1)$$

K représente l'opérateur énergie cinétique. L'énergie ϵ_s est calculée par résolution de l'équation de Schrödinger avec le potentiel effectif $V(r)$. Dans le cas d'une sous-couche relativiste (n, l, j) une correction du type spin-orbite s'ajoute à l'énergie ϵ_s . Le potentiel effectif $V(r)$ comprend le potentiel créé par la charge du noyau, le potentiel créé par les électrons liés, une contribution de l'échange-corrélation et le potentiel créé par les électrons libres. Les éléments de la matrice V sont obtenus par :

$$V_{rs} = F^{(0)}(n_r, l_r; n_s, l_s) - \frac{1}{2} \sum_{k>0} \begin{pmatrix} l_r & k & l_s \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 G^{(k)}(n_r, l_r; n_s, l_s) \quad (2)$$

pour $r \neq s$ (c'est-à-dire des électrons non équivalents) et

$$V_{rr} = F^{(0)}(n_r, l_r; n_r, l_r) - \frac{1}{2} \sum_{k>0} \begin{pmatrix} l_r & k & l_r \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 F^{(k)}(n_r, l_r; n_r, l_r) \quad (3)$$

pour les électrons équivalents. Pour le cas relativiste, un calcul analogue, qui fait appel aux coefficients de Clebsch-Gordon du couplage spin-orbite et au théorème de Wigner-Eckart, permet d'obtenir :

$$V_{rs} = F^{(0)}(n_r, l_r; n_s, l_s) - (2l_r + 1)(2l_s + 1) \sum_k \left\{ \begin{matrix} l_r & \frac{1}{2} & j_r \\ j_s & k & l_s \end{matrix} \right\}^2 \begin{pmatrix} l_r & k & l_s \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 G^{(k)}(n_r, l_r; n_s, l_s) \quad (4)$$

Les formules relativistes et non-relativistes donnent des résultats identiques uniquement dans le cas où les deux sous-couches relativistes sont pleines.

Les coefficients $\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}$ sont appelés symboles $3j$ de Wigner et les coefficients

$\left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_4 & j_5 & j_6 \end{matrix} \right\}$ sont appelés symboles $6j$.

Les intégrales $F^{(k)}(n_r, l_r; n_s, l_s)$ et $G^{(k)}(n_r, l_r; n_s, l_s)$ sont définies de la manière suivante [90, 31] :

$$F^{(k)}(n_r, l_r; n_s, l_s) = \int_0^\infty \frac{2r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} y_{n_r, l_r}^2(r_1) y_{n_s, l_s}^2(r_2) dr_1 dr_2 \quad (5)$$

et

$$G^{(k)}(n_r, l_r; n_s, l_s) = \int_0^\infty \frac{2r^k}{r^{k+1}} y_{n_r l_r}(r_1) y_{n_s l_s}(r_2) y_{n_s l_s}(r_1) y_{n_r l_r}(r_2) dr_1 dr_2 \quad (6)$$

où y_{nl} représente la partie radiale de la fonction d'onde à un électron multipliée par r (voir *sous-chapitre 2.7*), $r_> = \sup(r_1, r_2)$ et $r_< = \inf(r_1, r_2)$.

Les matrices de transition

L'expression $|\langle \alpha || \vec{r} || \beta \rangle|^2$, introduite dans l'équation 3.63 désigne dans le cas non-relativiste :

$$|\langle \alpha || \vec{r} || \beta \rangle|^2 = \sum_{m_{l_\beta}, m_{l_\alpha}, m_{s_\beta}, m_{s_\alpha}} |\langle l_\beta, m_{l_\beta}, m_{s_\beta} | \vec{r} | l_\alpha, m_{l_\alpha}, m_{s_\alpha} \rangle|^2 = 2 \sum_{m_{l_\beta}, m_{l_\alpha}} |\langle l_\beta, m_{l_\beta} | \vec{r} | l_\alpha, m_{l_\alpha} \rangle|^2 \quad (7)$$

$$\sum_{m_{l_\beta}, m_{l_\alpha}} |\langle l_\beta, m_{l_\beta} | \vec{r} | l_\alpha, m_{l_\alpha} \rangle|^2 = |\langle l_\beta || \vec{r} || l_\alpha \rangle|^2 = l_> (\delta_{l_\alpha+1, l_\beta} + \delta_{l_\alpha-1, l_\beta}) \left| \int_0^\infty y_{n_\beta, l_\beta}(r) r y_{n_\alpha, l_\alpha}(r) dr \right|^2 \quad (8)$$

où $l_> = \sup(l_\beta, l_\alpha)$. Dans le cas relativiste, nous obtenons :

$$|\langle \alpha || \vec{r} || \beta \rangle|^2 = \sum_{m_{j_\beta}, m_{j_\alpha}} |\langle j_\beta, m_{j_\beta}(l_\beta, s_\beta) | \vec{r} | j_\alpha, m_{j_\alpha}(l_\alpha, s_\alpha) \rangle|^2 = |\langle j_\beta(l_\beta, s_\beta) || \vec{r} || j_\alpha(l_\alpha, s_\alpha) \rangle|^2 \quad (9)$$

ce qui donne :

$$|\langle j_\beta(l_\beta, s_\beta) || \vec{r} || j_\alpha(l_\alpha, s_\alpha) \rangle|^2 = (2l_\beta + 1)(2l_\alpha + 1) \left\{ \begin{matrix} l_r & \frac{1}{2} & j_r \\ j_s & 1 & l_s \end{matrix} \right\}^2 |\langle l_\beta || \vec{r} || l_\alpha \rangle|^2 \quad (10)$$

Annexe B

Moments des faisceaux de transition

Bauche, Bauche-Arnoult et Klapisch [13, 14, 12] ont obtenu des expressions analytiques pour les deux premiers moments des faisceaux de transition entre deux configurations.

Cas non relativiste (UTA : "Unresolved Transition Arrays")

La transition est représentée comme suit :

$$C \rightarrow C' = l_1^{q_1} l_2^{q_2} l_3^{q_3} \dots l_{max}^{q_{max}} \rightarrow l_1^{q_1-1} l_2^{q_2+1} l_3^{q_3} \dots l_{max}^{q_{max}} \quad (11)$$

où l_s représente la sous-couche (n_s, l_s) et q_s le nombre d'électrons sur la sous-couche s . Le premier moment de l'UTA correspondant aux faisceaux de transition précédents est :

$$\Delta E^{C \rightarrow C'} = E_{moy}^{C'} - E_{moy}^C + \delta E^{C \rightarrow C'} \quad (12)$$

où $E_{moy}^{C'}$ et E_{moy}^C désignent respectivement l'énergie moyenne Hartree-Fock des configurations initiale et finale. Le décalage du centre de gravité dû aux termes est égal à :

$$\delta E^{C \rightarrow C'} = \frac{(4l_2 - q_2 + 1)}{4l_2 + 1} \delta E^{l_1^{q_1} \rightarrow l_1^{q_1-1} l_2} - \frac{(4l_1 - q_1 + 2)}{4l_1 + 1} \delta E^{l_2^{q_2+1} \rightarrow l_2^{q_2} l_1} \quad (13)$$

où :

$$\delta E^{l_1^{q_1} \rightarrow l_1^{q_1-1} l_2} = \frac{(q-1)(2l_1+1)(2l_2+1)}{4l_1+1} \left[\sum_{k \geq 0} f_k F^{(k)}(n_1, l_1; n_2, l_2) + \sum_k g_k G^{(k)}(n_1, l_1; n_2, l_2) \right] \quad (14)$$

et :

$$f_k = \begin{pmatrix} l_1 & k & l_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2 & k & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} l_1 & k & l_1 \\ l_2 & 1 & l_2 \end{matrix} \right\}$$

$$g_k = \begin{pmatrix} l_1 & k & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \left[\frac{2\delta_{k,1}}{3} - \frac{1}{2(2l_1+1)(2l_2+1)} \right]$$

Il est intéressant de noter que le décalage dû aux termes ne dépend que des sous-couches auxquelles appartiennent les électrons participant à la transition. Il n'y a pas d'effet des électrons spectateurs qui appartiennent aux sous-couches ne participant pas à la transition (couches passives). La formule pour la variance de l'UTA est la suivante :

$$(\nu^{C \rightarrow C'})^2 = (\nu_G^{C \rightarrow C'})^2 + \nu_{sp}^2 \quad (15)$$

où :

$$\begin{aligned} (\nu_G^{C \rightarrow C'})^2 &= \frac{(q_1-1)(4l_1-q_1+2)}{4l_1} \nu_G^2(l_1^2 \rightarrow l_1 l_2) + \frac{q_2(4l_2-q_2+1)}{4l_2} \nu_G^2(l_2^2 \rightarrow l_1 l_2) \\ &+ \frac{q_3(4l_3-q_3+2)}{4l_3+1} \nu_G^2(l_1 l_3 \rightarrow l_2 l_3) + \dots \end{aligned} \quad (16)$$

Les spectateurs des sous-couches passives contribuent à la variance. ν_{sp}^2 désigne la partie de la variance relative au couplage spin-orbite (cette partie est absente dans le couplage jj) :

$$\nu_{sp} = \frac{(\zeta_1 - \zeta_2)[l_1(l_1 + 1)\zeta_1 - l_2(l_2 + 1)\zeta_2]}{4} + \frac{\zeta_1\zeta_2}{2} \quad (17)$$

où les ζ_i désignent les intégrales de spin-orbite. Les expressions analytiques de $\nu_G^2(l_1^2 \rightarrow l_1 l_2)$ et $\nu_G^2(l_1 l_3 \rightarrow l_2 l_3)$ ont été publiées dans [14].

Cas relativiste (SOSA : "Spin-Orbit Split Arrays")

Il s'agit de transitions entre deux sous-couches relativistes. Les spectateurs peuvent être traités soit en tant que relativistes jj (comme la couche 3 par exemple), soit en tant que non-relativistes (cas de la sous-couche s). La transition est représentée comme suit :

$$C \rightarrow C' = j_1^{q_1} = j_2^{q_2} j_3^{q_3} \dots j_{max}^{q_{max}} \rightarrow j_1^{q_1-1} j_2^{q_2+1} j_3^{q_3} \dots j_{max}^{q_{max}} \quad (18)$$

où j_s représente la sous-couche (n_s, l_s, j_s) et q_s le nombre d'électrons sur la sous-couche s . Le premier moment de l'UTA correspondant aux faisceaux de transition précédents est :

$$\Delta E^{C \rightarrow C'} = E_{moy}^{C'} - E_{moy}^C + \delta E^{C \rightarrow C'} \quad (19)$$

Le décalage du centre de gravité dû aux termes est égal à :

$$\delta E^{C \rightarrow C'} = \frac{(4l_2 - q_2 + 1)}{4l_2 + 1} \delta E^{l_1^{q_1} \rightarrow l_1^{q_1-1} l_2} - \frac{(4l_1 - q_1 + 2)}{4l_1 + 1} \delta E^{l_2^{q_2+1} \rightarrow l_2^{q_2} l_1} \quad (20)$$

où :

$$\delta E^{j_1^q \rightarrow j_1^{q-1} j_2} = \frac{(q-1)(2j_1+1)(2j_2+1)}{2j_1} \left[\sum_{k>0, k \text{ pair}} f_k F^{(k)}(n_1, l_1; n_2, l_2) + \sum_k g_k G^{(k)}(n_1, l_1; n_2, l_2) \right] \quad (21)$$

et :

$$f_k = \begin{pmatrix} j_1 & k & j_1 \\ \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_2 & k & j_2 \\ \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} k & j_1 & j_1 \\ 1 & j_2 & 1 \end{Bmatrix}$$

$$g_k = \begin{pmatrix} j_1 & k & j_2 \\ \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}^2 \left[\frac{2\delta_{k,1}}{3} - \frac{1}{2(2j_1+1)(2j_2+1)} \right]$$

La formule pour la variance "SOSA" s'écrit $(\nu^{C \rightarrow C'})^2 = (\nu_G^{C \rightarrow C'})^2 + \nu_{sp}^2$, avec :

$$\begin{aligned} (\nu_G^{C \rightarrow C'})^2 &= \frac{(q_1-1)(2j_1-q_1+1)}{2j_1-1} \nu_G^2(j_1^2 \rightarrow j_1 j_2) + \frac{q_2(2j_2-q_2)}{2j_2-1} \nu_G^2(j_2^2 \rightarrow j_1 j_2) \\ &+ \frac{q_3(2j_3-q_3+1)}{2j_3} \nu_G^2(j_1 j_3 \rightarrow j_2 j_3) + \dots \\ &+ \frac{q_3(4l_3-q_3+2)}{4l_3+1} \nu_G^2(j_1 l_3 \rightarrow j_2 l_3) + \dots \end{aligned} \quad (22)$$

Les expressions analytiques de $\nu_G^2(j_1^2 \rightarrow j_1 j_2)$, $\nu_G^2(j_2^2 \rightarrow j_1 j_2)$ et $\nu_G^2(j_1 j_3 \rightarrow j_2 j_3)$ ont été publiées dans [12].

Annexe C

Formules effectives pour l'énergie d'une supraconfiguration [22]

Dans cette annexe, afin d'alléger les notations, les intégrales I_s seront notées $\langle s \rangle$ et les intégrales V_{rs} seront notées $\langle r, s \rangle$. L'énergie d'une configuration peut s'écrire :

$$E_C^{(1)} = E_C^{(1,1)} + E_C^{(1,2)} = \sum_s q_s \langle s \rangle + \sum_{s,r} q_s (q_r - \delta_{r,s}) \langle s, r \rangle \quad (23)$$

avec $\langle s \rangle = \epsilon_s - \langle n_s, l_s | \frac{-Ze}{r} + eV(r) | n_s, l_s \rangle$. Calculons l'énergie moyennée sur toutes les supraconfigurations :

$$E_{\Xi}^{(1)} = E_{\Xi}^{(1,1)} + E_{\Xi}^{(1,2)} \quad (24)$$

La première contribution s'écrit :

$$E_{\Xi}^{(1,1)} = \frac{\sum_{C \in \Xi} g_C \sum_r q_r^C \langle r \rangle}{\sum_{C \in \Xi} g_C} \quad (25)$$

et la seconde contribution s'écrit :

$$E_{\Xi}^{(1,2)} = \frac{\sum_{C \in \Xi} g_C \sum_{s,r} q_s (q_r - \delta_{r,s}) \langle s, r \rangle}{\sum_{C \in \Xi} g_C} \quad (26)$$

où q_i^C est l'occupation de la i^{eme} sous-couche de la configuration C , $g_C = \prod_i \binom{g_i}{q_i^C}$ et $g_s = 2(2l_s + 1)$.

$$E_{\Xi}^{(1,1)} = \frac{\sum_{C \in \Xi} g_C \sum_r q_r^C \langle r \rangle}{\sum_{C \in \Xi} g_C} \quad (27)$$

$$E_{\Xi}^{(1,1)} = \frac{\sum_{q_1 \dots q_{max}=0}^{g_1 \dots g_{max}} \binom{g_1}{q_1} \dots \binom{g_{max}}{q_{max}} \sum_r q_r \langle r \rangle}{\sum_{q'_1 \dots q'_{max}=0}^{g_1 \dots g_{max}} \binom{g_1}{q'_1} \dots \binom{g_{max}}{q'_{max}}} \quad (28)$$

avec pour chaque supracouche σ , $\sum_{s \in \sigma} q_s = Q_{\sigma}$. L'expression précédente peut s'écrire :

$$E_{\Xi}^{(1,1)} = \frac{\sum_r g_r \langle r \rangle \sum_{q_1 \dots q_{max}=0}^{g_1 \dots g_{max}} \binom{g_1 - \delta_{1,r}}{q_1 - \delta_{1,r}} \dots \binom{g_{max} - \delta_{max,r}}{q_{max} - \delta_{max,r}}}{\sum_{q'_1 \dots q'_{max}=0}^{g_1 \dots g_{max}} \binom{g_1}{q'_1} \dots \binom{g_{max}}{q'_{max}}} \quad (29)$$

Or, nous savons que :

$$\sum_{q_1 \dots q_{max}=0}^{g_1 \dots g_{max}} \binom{g_1}{q_1} \dots \binom{g_{max}}{q_{max}} = \prod_{\sigma \in \Xi} \sum_{q_1 \dots q_{max}=0}^{g_1 \dots g_{max}} \binom{g_{\sigma_1}}{q_{\sigma_1}} \dots \binom{g_{\sigma_{max}}}{q_{\sigma_{max}}} \quad (30)$$

Il est alors possible d'écrire :

$$E_{\Xi}^{(1,1)} = \frac{\sum_{\sigma \in \Xi} \sum_{\sigma_r \in \sigma} g_{\sigma_r} < \sigma_r > \prod_{\sigma' \in \Xi} \sum_{q_{\sigma'_1} \dots q_{\sigma'_{max}}=0}^{g_{\sigma'_1} \dots g_{\sigma'_{max}}} \left(\frac{g_{\sigma'_1} - \delta_{\sigma'_1, \sigma_r}}{q_{\sigma'_1} - \delta_{\sigma'_1, \sigma_r}} \right) \dots \left(\frac{g_{\sigma'_{max}} - \delta_{\sigma'_{max}, \sigma_r}}{q_{\sigma'_{max}} - \delta_{\sigma'_{max}, \sigma_r}} \right)}{\prod_{\sigma'' \in \Xi} \sum_{q_{\sigma''_1} \dots q_{\sigma''_{max}}=0}^{g_{\sigma''_1} \dots g_{\sigma''_{max}}} \left(\frac{g_{\sigma''_1}}{q_{\sigma''_1}} \right) \dots \left(\frac{g_{\sigma''_{max}}}{q_{\sigma''_{max}}} \right)} \quad (31)$$

ou encore

$$E_{\Xi}^{(1,1)} = \frac{\sum_{\sigma \in \Xi} \sum_{\sigma_r \in \sigma} g_{\sigma_r} < \sigma_r > \sum_{q_{\sigma_1} \dots q_{\sigma_{max}}=0}^{g_{\sigma_1} \dots g_{\sigma_{max}}} \left(\frac{g_{\sigma_1} - \delta_{\sigma_1, \sigma_r}}{q_{\sigma_1} - \delta_{\sigma_1, \sigma_r}} \right) \dots \left(\frac{g_{\sigma_{max}} - \delta_{\sigma_{max}, \sigma_r}}{q_{\sigma_{max}} - \delta_{\sigma_{max}, \sigma_r}} \right)}{\sum_{q_{\sigma_1} \dots q_{\sigma_{max}}=0}^{g_{\sigma_1} \dots g_{\sigma_{max}}} \left(\frac{g_{\sigma_1}}{q_{\sigma_1}} \right) \dots \left(\frac{g_{\sigma_{max}}}{q_{\sigma_{max}}} \right)} \quad (32)$$

avec

$$Q_{\sigma} = \sum_{\sigma_s} q_{\sigma_s} = \sum_{s=1, \dots, max} q_{\sigma_s} \quad (33)$$

Le dénominateur peut être réécrit :

$$\begin{aligned} \sum_{\sigma_s} q_{\sigma_s} \sum_{q_{\sigma'_1} \dots q_{\sigma'_{max}}=0}^{g_{\sigma'_1} \dots g_{\sigma'_{max}}} \left(\frac{g_{\sigma_1}}{q_{\sigma'_1}} \right) \dots \left(\frac{g_{\sigma_{max}}}{q_{\sigma'_{max}}} \right) &= \sum_{\sigma_s} \sum_{q_{\sigma'_1} \dots q_{\sigma'_{max}}=0}^{g_{\sigma'_1} \dots g_{\sigma'_{max}}} q_{\sigma'_s} \left(\frac{g_{\sigma_1}}{q_{\sigma'_1}} \right) \dots \left(\frac{g_{\sigma_{max}}}{q_{\sigma'_{max}}} \right) \\ &= \sum_{\sigma_s} g_{\sigma_s} \sum_{q_{\sigma'_1} \dots q_{\sigma'_{max}}=0}^{g_{\sigma'_1} \dots g_{\sigma'_{max}}} \left(\frac{g_{\sigma_1} - \delta_{\sigma_1, \sigma_s}}{q_{\sigma'_1} - \delta_{\sigma_1, \sigma_s}} \right) \times \dots \times \\ &\quad \left(\frac{g_{\sigma_{max}} - \delta_{\sigma_{max}, \sigma_s}}{q_{\sigma'_{max}} - \delta_{\sigma_{max}, \sigma_s}} \right) \end{aligned} \quad (34)$$

ce qui nous permet d'obtenir :

$$E_{\Xi}^{(1,1)} = \sum_{\sigma \in \Xi} Q_{\sigma} \frac{\sum_{\sigma_r \in \sigma} g_{\sigma_r} < \sigma_r > \sum_{q_{\sigma_1} \dots q_{\sigma_{max}}=0}^{g_{\sigma_1} \dots g_{\sigma_{max}}} \left(\frac{g_{\sigma_1} - \delta_{\sigma_1, \sigma_r}}{q_{\sigma_1} - \delta_{\sigma_1, \sigma_r}} \right) \dots \left(\frac{g_{\sigma_{max}} - \delta_{\sigma_{max}, \sigma_r}}{q_{\sigma_{max}} - \delta_{\sigma_{max}, \sigma_r}} \right)}{\sum_{\sigma_s \in \sigma} g_{\sigma_s} \sum_{q_{\sigma'_1} \dots q_{\sigma'_{max}}=0}^{g_{\sigma'_1} \dots g_{\sigma'_{max}}} \left(\frac{g_{\sigma_1} - \delta_{\sigma_1, \sigma_s}}{q_{\sigma'_1} - \delta_{\sigma_1, \sigma_s}} \right) \dots \left(\frac{g_{\sigma_{max}} - \delta_{\sigma_{max}, \sigma_s}}{q_{\sigma'_{max}} - \delta_{\sigma_{max}, \sigma_s}} \right)} \quad (35)$$

Il est possible de prouver que :

$$\sum_{q_{\sigma_1} \dots q_{\sigma_{max}}=0}^{g_{\sigma_1} \dots g_{\sigma_{max}}} \left(\frac{g_{\sigma_1} - \delta_{\sigma_1, \sigma_s}}{q_{\sigma_1} - \delta_{\sigma_1, \sigma_s}} \right) \dots \left(\frac{g_{\sigma_{max}} - \delta_{\sigma_{max}, \sigma_s}}{q_{\sigma_{max}} - \delta_{\sigma_{max}, \sigma_s}} \right) = \sum_{q_{\sigma_1} \dots q_{\sigma_{max}}=0}^{g_{\sigma_1} \dots g_{\sigma_{max}}} \left(\frac{g_{\sigma_1} - \delta_{\sigma_1, \sigma_r}}{q_{\sigma_1} - \delta_{\sigma_1, \sigma_r}} \right) \dots \left(\frac{g_{\sigma_{max}} - \delta_{\sigma_{max}, \sigma_r}}{q_{\sigma_{max}} - \delta_{\sigma_{max}, \sigma_r}} \right) \quad (36)$$

Pour tout couple r, s . Physiquement, cela correspond à $\sum_{C_\sigma} g_{C_\sigma} \frac{q_{\sigma_r}^{C_\sigma}}{g_{\sigma_r}} = \sum_{C_\sigma} g_{C_\sigma} \frac{q_{\sigma_s}^{C_\sigma}}{g_{\sigma_s}}$, où C_σ est une configuration de la supracouche σ .

g_{C_σ} est défini par $g_{C_\sigma} = \prod_{\sigma_i} \binom{g_{\sigma_i}}{q_{\sigma_i}^{C_\sigma}}$. En utilisant l'identité : $\frac{g}{q} \binom{g}{q} = \binom{g-1}{q-1}$, nous pouvons prouver immédiatement que les deux équations précédentes sont équivalentes. La seconde équation signifie que $\frac{q_{\sigma_r}}{g_{\sigma_r}}$ est constante pour chaque σ_r de σ . Cela nous donne :

$$E_{\Xi}^{(1,1)} = \sum_{\sigma \in \Xi} Q_{\sigma} \frac{\sum_{\sigma_r \in \sigma} g_{\sigma_r} < \sigma_r >}{G_{\sigma}} \quad (37)$$

avec $G_{\sigma} = \sum_{\sigma_s \in \sigma} g_{\sigma_s}$ et $g_{\sigma_s} = 2(2l_{\sigma_s} + 1)$.

$$\begin{aligned} E_{\Xi}^{(1,2)} &= \left[\sum_{\sigma \in \Xi, \sigma' \in \Xi} \sum_{\sigma_s \in \sigma, \sigma'_r \in \sigma'} g_{\sigma_s} (g_{\sigma'_r} - \delta_{\sigma_s, \sigma'_r}) < \sigma_s, \sigma'_r > \times \right. \\ &\quad \sum_{q_{\sigma_1} \dots q_{\sigma_{max}}}^{g_{\sigma_1} \dots g_{\sigma_{max}}} \sum_{q_{\sigma'_1} \dots q_{\sigma'_{max}}}^{g_{\sigma'_1} \dots g_{\sigma'_{max}}} \left(\frac{g_{\sigma_1} - \delta_{\sigma_1, \sigma_s} - \delta_{\sigma_1, \sigma'_r}}{q_{\sigma_1} - \delta_{\sigma_1, \sigma_s} - \delta_{\sigma_1, \sigma'_r}} \right) \times \dots \times \\ &\quad \left(\frac{g_{\sigma_{max}} - \delta_{\sigma_{max}, \sigma_s} - \delta_{\sigma_{max}, \sigma'_r}}{q_{\sigma_{max}} - \delta_{\sigma_{max}, \sigma_s} - \delta_{\sigma_{max}, \sigma'_r}} \right) \left(\frac{g_{\sigma'_1} - (\delta_{\sigma'_1, \sigma_s} + \delta_{\sigma'_1, \sigma'_r})(1 - \delta_{\sigma, \sigma'})}{q_{\sigma'_1} - (\delta_{\sigma'_1, \sigma_s} + \delta_{\sigma'_1, \sigma'_r})(1 - \delta_{\sigma, \sigma'})} \right) \times \dots \times \\ &\quad \left. \left(\frac{g_{\sigma'_{max}} - (\delta_{\sigma'_{max}, \sigma_s} + \delta_{\sigma'_{max}, \sigma'_r})(1 - \delta_{\sigma, \sigma'})}{q_{\sigma'_{max}} - (\delta_{\sigma'_{max}, \sigma_s} + \delta_{\sigma'_{max}, \sigma'_r})(1 - \delta_{\sigma, \sigma'})} \right) \right] / \Gamma \end{aligned} \quad (38)$$

où

$$\Gamma = \sum_{q_{\sigma_1} \dots q_{\sigma_{max}}}^{g_{\sigma_1} \dots g_{\sigma_{max}}} \binom{g_{\sigma_1}}{q_{\sigma_1}} \dots \binom{\cdot}{\cdot} \dots \binom{g_{\sigma_{max}}}{q_{\sigma_{max}}} \sum_{q_{\sigma'_1} \dots q_{\sigma'_{max}}}^{g_{\sigma'_1} \dots g_{\sigma'_{max}}} \binom{g_{\sigma_1}}{q_{\sigma_1}} \dots \binom{\cdot}{\cdot} \dots \binom{g_{\sigma'_{max}}}{q_{\sigma'_{max}}} \quad (39)$$

De la même manière que précédemment, le numérateur et le dénominateur sont multipliés par le facteur :

$$Q_{\sigma} (Q_{\sigma'} - \delta_{\sigma, \sigma'}) = \sum_{\sigma_p \in \sigma} q_{\sigma_p} \sum_{\sigma'_t \in \sigma'} (q_{\sigma'_t} - \delta_{\sigma_p, \sigma'_t})$$

On obtient finalement (toujours en utilisant $q \binom{g}{q} = \binom{g-1}{q-1}$) :

$$\begin{aligned} \sum_{\sigma \in \Xi, \sigma' \in \Xi} Q_{\sigma} (Q_{\sigma'} - \delta_{\sigma, \sigma'}) &= \sum_{\sigma_s \in \sigma, \sigma'_r \in \sigma'} g_{\sigma_s} (q_{\sigma'_r} - \delta_{\sigma_s, \sigma'_r}) < \sigma_s, \sigma'_r > \\ &\times \frac{F_{\sigma_s, \sigma'_r}}{\sum_{\sigma_p \in \sigma} g_{\sigma_p} \sum_{\sigma'_t \in \sigma'} (q_{\sigma'_t} - \delta_{\sigma_p, \sigma'_t}) F_{\sigma_p, \sigma'_t}} \end{aligned} \quad (40)$$

Si $\sigma_s \neq \sigma'_r$, alors :

$$F_{\sigma_s, \sigma'_r} = \sum_{q_{\sigma_1} \dots q_{\sigma_{max}}}^{g_{\sigma_1} \dots g_{\sigma_{max}}} \frac{q_{\sigma_s} q_{\sigma'_r}}{g_{\sigma_s} g_{\sigma'_r}} \binom{g_{\sigma_1}}{q_{\sigma_1}} \dots \binom{g_{\sigma_{max}}}{q_{\sigma_{max}}} \binom{g_{\sigma'_1}}{q_{\sigma'_1}} \dots \binom{g_{\sigma'_{max}}}{q_{\sigma'_{max}}} \quad (41)$$

et si $\sigma_s = \sigma'_r$:

$$F_{\sigma_s, \sigma'_r} = \sum_{q_{\sigma_1} \dots q_{\sigma_{max}}}^{g_{\sigma_1} \dots g_{\sigma_{max}}} \frac{q_{\sigma_s}(q_{\sigma_s} - 1)}{g_{\sigma_s}(g_{\sigma_s} - 1)} \binom{g_{\sigma_1}}{q_{\sigma_1}} \dots \binom{g_{\sigma_{max}}}{q_{\sigma_{max}}} \quad (42)$$

Si $F_{\sigma_s, \sigma'_r} = F_{\sigma_p, \sigma'_t}$ pour chaque $\sigma_s \neq \sigma'_r$ et $\sigma_p \neq \sigma'_t$, et $F_{\sigma_s, \sigma_s} = F_{\sigma_p, \sigma_p}$, alors :

$$E_{\Xi}^{(1,2)} = \sum_{\sigma \in \Xi, \sigma' \in \Xi} Q_{\sigma}(Q_{\sigma'} - \delta_{\sigma, \sigma'}) \frac{\sum_{\sigma \in \Xi, \sigma' \in \Xi} g_{\sigma_s}(g_{\sigma'_r} - \delta_{\sigma_s, \sigma'_r}) < \sigma_s, \sigma'_r >}{G_{\sigma}(G_{\sigma'} - \delta_{\sigma, \sigma'})} \quad (43)$$

On obtient alors l'expression totale pour l'énergie d'une supraconfiguration :

$$\begin{aligned} E_{\Xi}^{(1)} &= \sum_{\sigma \in \Xi} Q_{\sigma} \frac{\sum_{\sigma_r \in \sigma} g_{\sigma_r} < \sigma_r >}{G_{\sigma}} \\ &+ \sum_{\sigma \in \Xi, \sigma' \in \Xi} Q_{\sigma}(Q_{\sigma'} - \delta_{\sigma, \sigma'}) \frac{\sum_{\sigma_s \in \sigma, \sigma'_r \in \sigma'} g_{\sigma_r}(g_{\sigma_r} - \delta_{\sigma_s, \sigma'_r}) < \sigma_s, \sigma'_r >}{G_{\sigma}(G_{\sigma'} - \delta_{\sigma, \sigma'})} \end{aligned} \quad (44)$$

avec $Q_{\sigma} = \sum_{\sigma_i \in \sigma} q_{\sigma_i}$ et $G_{\sigma} = \sum_{\sigma_i \in \sigma} g_{\sigma_i}$, σ étant une supracouche. Ecrivons maintenant $E_{\Xi}^{(1)}$ sous la forme :

$$\begin{aligned} E_{\Xi}^{(1)} &= \sum_{\sigma \in \Xi} \sum_{\sigma_r \in \sigma} < \sigma_r > \{q_{\sigma_r}\} + \sum_{\sigma \in \Xi} \sum_{\sigma' \in \Xi} \sum_{\sigma_r \in \sigma} \sum_{\sigma'_s \in \sigma'} \{q_{\sigma_r}(q_{\sigma'_s} - \delta_{\sigma_r, \sigma'_s})\} < \sigma_r, \sigma'_s > \\ &= E_{\Xi}^{(A)} + E_{\Xi}^{(B)} \end{aligned} \quad (45)$$

$$\begin{aligned} \{q_{\sigma_r}\} &= \sum_{q_1 + \dots + q_{max} = Q_{\sigma}} \prod_{j \in \sigma} X_j^{q_j} \binom{g_j}{q_j} q_{\sigma_r} / \Sigma(\dots) \\ &= g_{\sigma_r} X_{\sigma_r} \sum_{q_1 + \dots + q_{max} = Q_{\sigma}} \prod_{j \in \sigma} X_j^{q_j} \binom{g_j - 1}{q_j - 1} X_j^{q_j - 1} / \Sigma(\dots) \\ &= g_{\sigma_r} X_{\sigma_r} \frac{U_{Q_{\sigma}-1}(g^{\sigma_r})}{U_{Q_{\sigma}}(g)} = g_{\sigma_r} \frac{U_{Q_{\sigma}}(g) - U_{Q_{\sigma}}(g^{\sigma_r})}{U_{Q_{\sigma}}(g)} \\ &= g_{\sigma_r} \frac{-\sum_{n=1}^{Q_{\sigma}} (-X_{\sigma_r})^n U_{\sigma, Q_{\sigma}-n}(g)}{U_{Q_{\sigma}}(g)} \end{aligned} \quad (46)$$

$$\begin{aligned} E_{\Xi}^{(A)} &= \sum_{\sigma_r} < \sigma_r > g_{\sigma_r} \frac{-\sum_{n=1}^{Q_{\sigma}} (-X_{\sigma_r})^n U_{\sigma, Q_{\sigma}-n}(g)}{U_{Q_{\sigma}}(g)} \\ &= \sum_{n=1}^{Q_{\sigma}} \phi_n(< \sigma > g) \frac{U_{\sigma, Q_{\sigma}-n}(g)}{U_{\sigma, Q_{\sigma}}(g)} \end{aligned} \quad (47)$$

avec :

$$\phi_n(< \sigma > g) = - \sum_{\sigma_r \in \sigma} < \sigma_r > g_{\sigma_r} (-X_{\sigma_r})^n \quad (48)$$

$$E_{\Xi}^{(A)} = - \sum_{n=1}^{Q_{\sigma}} \frac{U_{\sigma, Q_{\sigma}-n}(g)}{U_{\sigma, Q_{\sigma}}(g)} (-1)^n \sum_{\sigma_r} < \sigma_r > g_{\sigma_r} \quad (49)$$

Comme nous l'avons vu précédemment, $E_{\Xi}^{(B)}$ a pour expression :

$$E_{\Xi}^{(B)} = \sum_{\sigma \in \Xi} \sum_{\sigma_r} \sum_{\sigma_s} q_{\sigma_r} (q_{\sigma_s} - \delta_{\sigma_r, \sigma_s}) < \sigma_r, \sigma_s > \quad (50)$$

$$\begin{aligned} E_{\Xi}^{(B)} &= \sum_{\sigma \in \Xi} \sum_{\sigma_r} \sum_{\sigma_s} g_{\sigma_r} (q_{\sigma_s} - \delta_{\sigma_r, \sigma_s}) X_{\sigma_r} X_{\sigma_s} < \sigma_r, \sigma_s > \frac{U_{\sigma_r \sigma_s}^{\sigma_r \sigma_s}(g^{\sigma_r \sigma_s})}{U_{\sigma, Q_{\sigma}}(g)} \\ &+ \sum_{\sigma \in \Xi} \sum_{\sigma' \in \Xi} \sum_{\sigma_r} \sum_{\sigma'_s} (1 - \delta_{\sigma, \sigma'}) g_{\sigma_r} X_{\sigma_r} \frac{U_{\sigma, Q_{\sigma}-1}^{\sigma_r}(g^{\sigma_r})}{U_{\sigma, Q_{\sigma}}(g)} \\ &g_{\sigma'_s} X_{\sigma'_s} \frac{U_{\sigma', Q_{\sigma'}-1}^{\sigma'_s}(g^{\sigma'_s})}{U_{\sigma', Q_{\sigma'}}(g)} \end{aligned} \quad (51)$$

$$\begin{aligned} E_{\Xi}^{(B)} &= \sum_{\sigma \in \Xi} g_{\sigma_r} (g_{\sigma_s} - \delta_{\sigma_r, \sigma_s}) X_{\sigma_r} < \sigma_r, \sigma_s > \frac{U_{\sigma, Q_{\sigma}-2}^{\sigma_r}(g^{\sigma_r}) - U_{\sigma, Q_{\sigma}-2}^{\sigma_r}(g^{\sigma_r \sigma_s})}{U_{\sigma, Q_{\sigma}}(g)} \\ &+ \sum_{\sigma \in \Xi} \sum_{\sigma' \in \Xi} \sum_{\sigma_r} \sum_{\sigma'_s} (1 - \delta_{\sigma, \sigma'}) g_{\sigma_r} \frac{U_{\sigma, Q_{\sigma}}(g) - U_{\sigma, Q_{\sigma}}(g^{\sigma_r})}{U_{\sigma, Q_{\sigma}}(g)} \\ &g_{\sigma'_s} X_{\sigma'_s} \frac{U_{\sigma', Q_{\sigma'}}(g) - U_{\sigma', Q_{\sigma'}}(g^{\sigma'_s})}{U_{\sigma', Q_{\sigma'}}(g)} \end{aligned} \quad (52)$$

$$\begin{aligned} E_{\Xi}^{(B)} &= \sum_{\sigma \in \Xi} g_{\sigma_r} (g_{\sigma_s} - \delta_{\sigma_r, \sigma_s}) X_{\sigma_r} < \sigma_r, \sigma_s > \frac{- \sum_{n=1}^{Q_{\sigma}-1} (-X_{\sigma_s})^n U_{\sigma, Q_{\sigma}-1-n}^{\sigma_r}(g^{\sigma_r})}{U_{\sigma, Q_{\sigma}}(g)} \\ &+ \sum_{\sigma \in \Xi} \sum_{\sigma' \in \Xi} \sum_{\sigma_r} \sum_{\sigma'_s} (1 - \delta_{\sigma, \sigma'}) g_{\sigma_r} \frac{\sum_{n=1}^{Q_{\sigma}} (-X_{\sigma_s})^n U_{\sigma, Q_{\sigma}-n}(g)}{U_{\sigma, Q_{\sigma}}(g)} g_{\sigma'_s} X_{\sigma'_s} \\ &\frac{\sum_{n=1}^{Q_{\sigma'}} (-X_{\sigma_s})^n U_{\sigma', Q_{\sigma'}-n}(g)}{U_{\sigma', Q_{\sigma'}}(g)} \end{aligned} \quad (53)$$

A l'aide de la relation :

$$\begin{aligned} X_{\sigma_r} \left[\frac{- \sum_{n=1}^{Q_{\sigma}-1} (-X_{\sigma_s})^n U_{\sigma, Q_{\sigma}-1-n}^{\sigma_r}(g^{\sigma_r})}{U_{\sigma, Q_{\sigma}}(g)} \right] &= - \frac{\sum_{n=1}^{Q_{\sigma}-1} (-X_{\sigma_s})^n [U_{\sigma, Q_{\sigma}-n}(g) - U_{\sigma, Q_{\sigma}-n}(g^{\sigma_r})]}{U_{\sigma, Q_{\sigma}}(g)} \\ &= - \sum_{n=1}^{Q_{\sigma}-1} (-X_{\sigma_s})^n \left[- \sum_{n'=1}^{Q_{\sigma}-n} (-X_{\sigma_s})^{n'} \frac{U_{\sigma, Q_{\sigma}-n-n'}(g)}{U_{\sigma, Q_{\sigma}}(g)} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{n=1}^{Q_\sigma-1} (-X_{\sigma_s})^n \left[- \sum_{n''=n+1}^{Q_\sigma} (-X_{\sigma_s})^{n''-n} \frac{U_{\sigma, Q_\sigma-n''}(g)}{U_{\sigma, Q_\sigma}(g)} \right] \\
&= \sum_{n''=2}^{Q_\sigma} (-X_{\sigma_r})^{n''} \frac{U_{\sigma, Q_\sigma-n''}(g)}{U_{\sigma, Q_\sigma}(g)} \sum_{n=1}^{n''-1} (-X_{\sigma_s})^n (-X_{\sigma_r})^{-n}
\end{aligned} \tag{54}$$

$E_\Xi^{(B)}$ s'écrit :

$$\begin{aligned}
E_\Xi^{(B)} &= \sum_{\sigma \in \Xi} \sum_{n=2}^{Q_\sigma} \frac{U_{\sigma, Q_\sigma-n}(g)}{U_{\sigma, Q_\sigma}(g)} \lambda_n^2 \\
&\quad + \sum_{\sigma \in \Xi} \sum_{\sigma' \in \Xi} (1 - \delta_{\sigma, \sigma'}) \sum_{n=1}^{Q_\sigma} \frac{U_{\sigma, Q_\sigma-n}(g)}{U_{\sigma, Q_\sigma}(g)} \sum_{m=1}^{Q_{\sigma'}} \frac{U_{\sigma', Q_{\sigma'}-m}(g)}{U_{\sigma', Q_{\sigma'}}(g)} \psi_{nm}^{\sigma, \sigma'}
\end{aligned} \tag{55}$$

avec :

$$\lambda_n^2 = \sum_{m=1}^{n-1} \sum_{\sigma_r \in \sigma} \sum_{\sigma_s \in \sigma} g_{\sigma_r} (g_{\sigma_s} - \delta_{\sigma_r, \sigma_s}) < \sigma_r, \sigma_s > (-X_{\sigma_r})^{n-m} (-X_{\sigma_s})^m \tag{56}$$

et

$$\psi_{nm}^{\sigma, \sigma'} = \sum_{\sigma_r \in \sigma} \sum_{\sigma'_s \in \sigma'} g_{\sigma_r} g_{\sigma'_s} < \sigma_r, \sigma'_s > (-X_{\sigma_r})^n (-X_{\sigma'_s})^m \tag{57}$$

$$\begin{aligned}
E_\Xi^{(B)} &= \sum_{\sigma \in \Xi} \sum_{n=2}^{Q_\sigma} \frac{U_{\sigma, Q_\sigma-n}(g)}{U_{\sigma, Q_\sigma}(g)} (-1)^n \sum_{m=1}^{n-1} \sum_{\sigma_r \in \sigma} \sum_{\sigma_s \in \sigma} g_{\sigma_r} (g_{\sigma_s} - \delta_{\sigma_r, \sigma_s}) < \sigma_r, \sigma_s > \\
&\quad + \sum_{\sigma \in \Xi} \sum_{\sigma' \in \Xi} (1 - \delta_{\sigma, \sigma'}) \frac{Q_{\sigma'}}{G_{\sigma'}} \frac{Q_\sigma}{G_\sigma} \sum_{\sigma_r \in \sigma} \sum_{\sigma'_s \in \sigma'} g_{\sigma_r} g_{\sigma'_s} < \sigma_r, \sigma'_s >
\end{aligned} \tag{58}$$

Mais :

$$\begin{aligned}
\sum_{n=2}^{Q_\sigma} \frac{U_{\sigma, Q_\sigma-n}(g)}{U_{\sigma, Q_\sigma}(g)} (-1)^n \sum_{m=1}^{n-1} &= \sum_{n=2}^{Q_\sigma} \frac{U_{\sigma, Q_\sigma-n}(g)}{U_{\sigma, Q_\sigma}(g)} (-1)^n \sum_{m=1}^{n-1} (-1)^{m-m} \\
&= \sum_{n=2}^{Q_\sigma-1} (-1)^m \sum_{n=m+1}^{Q_\sigma} \frac{U_{\sigma, Q_\sigma-n}(g)}{U_{\sigma, Q_\sigma}(g)} (-1)^{n-m} \\
&= \sum_{n=2}^{Q_\sigma-1} (-1)^m \sum_{n'=1}^{Q_\sigma-m} \frac{U_{\sigma, Q_\sigma-m-n'}(g)}{U_{\sigma, Q_\sigma}(g)} (-1)^{n'} \\
&= \sum_{m=1}^{Q_\sigma-1} (-1)^m \left[-\frac{Q_\sigma - m}{G_\sigma} \right] \frac{U_{\sigma, Q_\sigma-m}(g)}{U_{\sigma, Q_\sigma}(g)}
\end{aligned} \tag{59}$$

$$(a) = \sum_{n=2}^{Q_\sigma} \frac{U_{\sigma, Q_\sigma - n}(g)}{U_{\sigma, Q_\sigma}(g)} (-1)^n (n-1) \quad (60)$$

$$(b) = \sum_{m=1}^{Q_\sigma - 1} (-1)^m \left[-\frac{Q_\sigma - m}{G_\sigma} \right] \frac{U_{\sigma, Q_\sigma - m}(g)}{U_{\sigma, Q_\sigma}(g)} \quad (61)$$

avec (b)=(a). Transformons l'expression de (b) :

$$\begin{aligned} (b) &= -\frac{Q_\sigma}{G_\sigma} \sum_{m=1}^{Q_\sigma - 1} (-1)^m \frac{U_{\sigma, Q_\sigma - m}(g)}{U_{\sigma, Q_\sigma}(g)} + \frac{1}{G_\sigma} \sum_{m=1}^{Q_\sigma - 1} (-1)^m \frac{U_{\sigma, Q_\sigma - m}(g)}{U_{\sigma, Q_\sigma}(g)} m \\ &= -\frac{Q_\sigma}{G_\sigma} \sum_{m=1}^{Q_\sigma - 1} (-1)^m \frac{U_{\sigma, Q_\sigma - m}(g)}{U_{\sigma, Q_\sigma}(g)} \\ &\quad + \frac{1}{G_\sigma} \left[\sum_{m=2}^{Q_\sigma} (-1)^m \frac{U_{\sigma, Q_\sigma - m}(g)}{U_{\sigma, Q_\sigma}(g)} m + (-1) \frac{U_{\sigma, Q_\sigma - m}(g)}{U_{\sigma, Q_\sigma}(g)} - Q_\sigma (-1)^{Q_\sigma} \frac{1}{U_{\sigma, Q_\sigma}(g)} \right] \\ &= -\frac{Q_\sigma}{G_\sigma} \sum_{m=1}^{Q_\sigma - 1} (-1)^m \frac{U_{\sigma, Q_\sigma - m}(g)}{U_{\sigma, Q_\sigma}(g)} + \frac{1}{G_\sigma} \left[(a) + \sum_{m=1}^{Q_\sigma} (-1)^m \frac{U_{\sigma, Q_\sigma - m}(g)}{U_{\sigma, Q_\sigma}(g)} m - (-1)^{Q_\sigma} \frac{1}{U_{\sigma, Q_\sigma}(g)} \right] \\ &= -\frac{Q_\sigma}{G_\sigma} \left[\sum_{m=1}^{Q_\sigma} (-1)^m \frac{U_{\sigma, Q_\sigma - m}(g)}{U_{\sigma, Q_\sigma}(g)} - (-1)^{Q_\sigma} \frac{1}{U_{\sigma, Q_\sigma}(g)} \right] \\ &\quad + \frac{1}{G_\sigma} \left[(a) + \sum_{m=1}^{Q_\sigma} (-1)^m \frac{U_{\sigma, Q_\sigma - m}(g)}{U_{\sigma, Q_\sigma}(g)} m - (-1)^{Q_\sigma} \frac{1}{U_{\sigma, Q_\sigma}(g)} \right] \end{aligned} \quad (62)$$

$$\sum_{m=1}^{Q_\sigma} (-1)^m \frac{U_{\sigma, Q_\sigma - m}(g)}{U_{\sigma, Q_\sigma}(g)} = -\frac{Q_\sigma}{G_\sigma} \quad (63)$$

finalement :

$$(a) = \left(\frac{Q_\sigma}{G_\sigma} \right)^2 + (-1)^{Q_\sigma} \frac{Q_\sigma}{G_\sigma} \frac{1}{U_{\sigma, Q_\sigma}(g)} + \frac{1}{G_\sigma} \left[(a) - \frac{Q_\sigma}{G_\sigma} - Q_\sigma (-1)^{Q_\sigma} \frac{1}{U_{\sigma, Q_\sigma}(g)} \right] \quad (64)$$

$$(a) \left(1 - \frac{1}{G_\sigma} \right) = \frac{Q_\sigma}{G_\sigma} (Q_\sigma - 1) + (-1)^{Q_\sigma} \frac{1}{U_{\sigma, Q_\sigma}(g)} \left(\frac{Q_\sigma}{G_\sigma} - \frac{Q_\sigma}{G_\sigma} \right) \quad (65)$$

$$(a) = \frac{Q_\sigma}{G_\sigma} (Q_\sigma - 1) \frac{1}{G_\sigma - 1} = \frac{Q_\sigma}{G_\sigma} \frac{(Q_\sigma - 1)}{(G_\sigma - 1)} \quad (66)$$

ce qui nous amène à l'expression finale suivante :

$$\begin{aligned} E_\Xi^{(B)} &= \sum_{\sigma \in \Xi} \frac{Q_\sigma}{G_\sigma} \frac{Q_\sigma - 1}{G_\sigma - 1} \sum_{\sigma_r \in \sigma} \sum_{\sigma_s \in \sigma} g_{\sigma_r} (g_{\sigma_s} - \delta_{\sigma_r, \sigma_s}) < \sigma_r, \sigma_s > \\ &\quad + \sum_{\sigma \in \Xi} \sum_{\sigma' \in \Xi} \sum_{\sigma_r \in \sigma} \sum_{\sigma'_s \in \sigma'} \frac{Q_\sigma}{G_\sigma} \frac{Q_{\sigma'}}{G_{\sigma'}} g_{\sigma_r} g_{\sigma'_s} < \sigma_r, \sigma'_s > \\ &= \sum_{\sigma \in \Xi} \sum_{\sigma' \in \Xi} \sum_{\sigma_r \in \sigma} \sum_{\sigma'_s \in \sigma'} \frac{Q_\sigma}{G_\sigma} \frac{Q_{\sigma'} - \delta_{\sigma, \sigma'}}{G_{\sigma'} - \delta_{\sigma, \sigma'}} g_{\sigma_r} g_{\sigma'_s} < \sigma_r, \sigma'_s > \end{aligned} \quad (67)$$

Annexe D

Energie libre d'échange-correlation proposée par Iyetomi et Ichimaru

Iyetomi et Ichimaru ont dérivé des formules [53] pour l'énergie libre d'échange-correlation pour le modèle de "plasma à composante unique" (OCP : One Component Plasma¹) de l'écrantage électronique dans l'approximation HNC (HyperNetted Chain) [95, 16, 50]. Ces formules sont exprimées en terme de fonctions de corrélation. La formule dans le cadre de l'approximation HNC [50] pour l'énergie libre d'échange-correlation s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{\beta F_{xc}}{N} = & \frac{n}{2} \int d\vec{r} h(r) [h(r) - c(r)] - n\tilde{c}(q=0) \\ & - n\beta\tilde{\phi}_e(q=0) + \frac{\beta}{2}\phi_0 - \beta\frac{P_I}{n} \end{aligned} \quad (68)$$

où $\beta = \frac{1}{k_B T}$ et N est le nombre total d'ions dans le plasma. Définissons chacun des termes de cette expression. P_I est calculée de la même manière que dans le modèle OCP écranté :

$$\begin{aligned} P_I = & \frac{Z^2}{6\Omega} \sum_{q \neq 0} v(q) [S(q) - 1] \\ & + \frac{Z^2}{6\Omega} \sum_{q \neq 0} v(q) \left[\frac{1}{\epsilon(Q, 0)} - 1 \right] S(q) \\ & + \frac{Z^2}{6\Omega} \sum_{q \neq 0} v(q) Q \frac{\partial}{\partial Q} \left[\frac{1}{\epsilon(Q, 0)} \right] S(q) \end{aligned} \quad (69)$$

avec $Q = \frac{q}{q_F}$, q_F étant le vecteur d'onde de Fermi et $S(q)$ le facteur de structure du modèle OCP écranté. Ω est le volume du système et $v(q)$ la transformée de Fourier du potentiel coulombien :

$$v(q) = \frac{4\pi e^2}{q^2} \quad (70)$$

et $\epsilon(q, 0)$ a pour expression :

$$\epsilon(q, 0) = 1 - \frac{v(q)\chi_0(q, 0)}{1 - G(q)v(q)\chi_0(q, 0)} \quad (71)$$

$\chi_0(q, 0)$ est la polarisabilité statique de particules libres et $G(q)$ la correction de champ local. Si on pose $G(q) = 0$, on retrouve l'expression RPA (Random Phase Approximation) [65]. Ainsi, on peut dire que $G(q)$ est une fonction qui mesure les effets de couplage "au-delà" de l'approximation RPA. Afin de tenir compte correctement de la dépendance en température et en densité, Ichimaru et Iyetomi ont choisi l'expression suivante :

¹Le modèle OCP est un modèle important dans l'étude des systèmes à N corps, consistant à considérer des particules chargées mobiles dans un environnement uniforme neutralisant. Si ces particules sont des électrons dans un environnement neutralisant chargé positivement et uniforme, il s'agit du modèle du gaz homogène d'électrons libres ou *jellium*.

$$v(q)\chi_0(q, 0) = -\frac{4\lambda r_s}{\pi Q^2} [\sqrt{2\theta} \int_0^\infty dy \zeta(y)] \quad (72)$$

avec

$$\zeta(y) = \frac{y^2}{\cosh(y^2 - \beta\mu_0/2)^2} \cdot J_0\left(\frac{Q}{2\sqrt{2\theta}y}\right) \quad (73)$$

avec $\theta = \frac{2m}{\beta\hbar^2} [\frac{\Omega}{3\pi^2 ZN}]$ et $r_s = [\frac{3\Omega}{4\pi ZN}]^{1/3} \frac{me^2}{\hbar^2}$. De plus, $\lambda = (4/(9\pi))^{1/3}$, et J_0 est la fonction de Kohn évaluée en $\theta = 0$:

$$J_0(x) = \frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} \ln\left(\frac{|1+x|}{|1-x|}\right) \quad (74)$$

et enfin μ_0 est le potentiel chimique du système sans interactions correspondant. D'autre part :

$$\phi_0 = \frac{Z^2}{\Omega} \sum_{q \neq 0} v(q) \left[\frac{1}{\epsilon(q, 0)} - 1 \right] \quad (75)$$

et :

$$\tilde{\phi}_e(q) = \frac{4\pi(Ze)^2}{q^2 \epsilon(q, 0)} \quad (76)$$

$\tilde{c}(q)$ est la transformée de Fourier de la fonction de corrélation directe $c(r)$. Ecrivons la en $q = 0$:

$$\tilde{c}(q = 0) = \int d\vec{r} c(r) \quad (77)$$

La fonction de corrélation de paire est reliée à la fonction de corrélation directe $c(r)$ par la relation d'Ornstein-Zernike :

$$h(r) = c(r) + n \int d\vec{r}' c(|\vec{r} - \vec{r}'|) h(r') \quad (78)$$

n étant la densité particulaire volumique.

Annexe E

Partie lié-libre de l'énergie libre d'une supraconfiguration [21, 22]

La partie lié-libre de l'énergie libre d'une supraconfiguration a pour expression :

$$F_{\Xi}^{(bl+ll)} = \int \left(\frac{Ze^2}{r} \right) n_{libres}^{\Xi}(r) d\vec{r} - \int eV_{liés}(r) n_{libres}^{\Xi}(r) d\vec{r} - \frac{1}{2} \int eV_{libres}(r) n_{libres}^{\Xi}(r) d\vec{r} + K_{\Xi}^{(ll)} - TS_{\Xi}^{(ll)} + F_{\Xi,xc}^{(bl+ll)} \quad (79)$$

avec $F_{\Xi,xc}^{(bl+ll)} = F_{\Xi,xc}^{(total)}(n) - F_{\Xi,xc}^{(bb)}(n_{liés})$ et :

$$-\frac{1}{2} \int eV_{libres}(r) n_{libres}^{\Xi}(r) d\vec{r} = \frac{e^2}{2} \int \int \frac{n_{libres}^{\Xi}(r') n_{libres}^{\Xi}(r)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (80)$$

n_{libres} est la densité de charge créé par les électrons libres et $V_{libres}(r)$ le potentiel coulombien qui en résulte; $V_{liés}$ est le potentiel coulombien dû aux électrons liés de la supraconfiguration. $K_{\Xi}^{(ll)}$ est l'énergie cinétique des électrons libres et F_{xc} est l'énergie d'échange et de corrélation. n_{libres} et $S_{\Xi}^{(ll)}$ sont calculées à l'approximation Thomas-Fermi.

Soit $V = \frac{Ze}{r} + V_{liés}(r) + V_{libres}(r) + V_{xc}(r)$. $F_{\Xi}^{(bl+ll)}$ s'écrit :

$$F_{\Xi}^{(bl+ll)} = - \int eV(r) n_{libres}^{\Xi}(r) d\vec{r} - \frac{1}{2} \int eV_{libres}(r) n_{libres}^{\Xi}(r) d\vec{r} + K_{\Xi}^{(ll)} - TS_{\Xi}^{(ll)} + F_{\Xi,xc}^{(bl+ll)} - \int eV_{xc}(r) n_{libres}^{\Xi}(r) d\vec{r} \quad (81)$$

$K_{\Xi}^{(ll)}$ donne, à l'approximation Thomas-Fermi :

$$K_{\Xi}^{(ll)} = \frac{2}{h^3} \int d\vec{r} \int d\vec{p} \frac{p^2}{2m} f(r, p) \quad (82)$$

et

$$- \int eV(r) n_{libres}^{\Xi}(r) d\vec{r} = - \frac{2}{h^3} \int d\vec{r} \int d\vec{p} eV(r) f(r, p) \quad (83)$$

d'où :

$$F_{\Xi}^{(bl+ll)} = \frac{2}{h^3} \int d\vec{r} \int d\vec{p} \left(\frac{p^2}{2m} - eV(r) \right) f(r, p) - TS_{\Xi}^{(ll)} + F_{\Xi,xc}^{(bl+ll)} - \frac{1}{2} \int eV_{libres}(r) n_{libres}^{\Xi}(r) d\vec{r} - \int eV_{xc}(r) n_{libres}^{\Xi}(r) d\vec{r} \quad (84)$$

ou encore :

$$\begin{aligned}
F_{\Xi}^{(bl+ll)} &= \frac{2}{h^3} \int d\vec{r} \int d\vec{p} \left(\frac{p^2}{2m} - eV(r) - \mu_{\Xi} \right) f(r, p) + \frac{2}{h^3} \int d\vec{r} \int d\vec{p} \mu_{\Xi} f(r, p) \\
&\quad - TS_{\Xi}^{(ll)} + F_{\Xi, xc}^{(bl+ll)} - \frac{1}{2} \int eV_{libres}(r) n_{libres}^{\Xi}(r) d\vec{r} \\
&\quad - \int eV_{xc}(r) n_{libres}^{\Xi}(r) d\vec{r}
\end{aligned} \tag{85}$$

c'est-à-dire :

$$\begin{aligned}
F_{\Xi}^{(bl+ll)} &= \frac{2}{h^3} k_B T \int d\vec{r} \int d\vec{p} \theta f(r, p) + \frac{2}{h^3} \int d\vec{r} \int d\vec{p} \mu_{\Xi} f(r, p) - TS_{\Xi}^{(ll)} + F_{\Xi, xc}^{(bl+ll)} \\
&\quad - \frac{1}{2} \int eV_{libres}(r) n_{libres}^{\Xi}(r) d\vec{r} - \int eV_{xc}(r) n_{libres}^{\Xi}(r) d\vec{r}
\end{aligned} \tag{86}$$

avec : $f(r, p) = \frac{1}{1+e^{\theta}}$, $\theta = \beta(\frac{p^2}{2m} - eV(r) - \mu_{\Xi})$ et $\beta = \frac{1}{k_B T}$. Or, l'entropie a pour expression :

$$S_{\Xi}^{(ll)} = -k_B \sum_{\lambda} g_{\lambda} [p_{\lambda} \ln(p_{\lambda}) + (1 - p_{\lambda}) \ln(1 - p_{\lambda})] \tag{87}$$

ce qui donne, dans le formalisme Thomas-Fermi :

$$S_{\Xi}^{(ll)} = -\frac{2}{h^3} k_B \int d\vec{r} \int_{p>p_0} d\vec{p} \left[\left(\frac{1}{1+e^{\theta}} \right) \ln \left(\frac{1}{1+e^{\theta}} \right) + \left(\frac{e^{\theta}}{1+e^{\theta}} \right) \ln \left(\frac{e^{\theta}}{1+e^{\theta}} \right) \right] \tag{88}$$

où $p_0 = \sqrt{2meV(r)}$

$$S_{\Xi}^{(ll)} = -\frac{2}{h^3} k_B \int d\vec{r} \int_{p>p_0} d\vec{p} \left[-\frac{\ln(1+e^{\theta})}{1+e^{\theta}} + \frac{e^{\theta}}{1+e^{\theta}} [\theta - \ln(1+e^{\theta})] \right] \tag{89}$$

$$S_{\Xi}^{(ll)} = \frac{2}{h^3} k_B \int d\vec{r} \int_{p>p_0} d\vec{p} \left[\ln(1+e^{\theta}) - \frac{\theta e^{\theta}}{1+e^{\theta}} \right] \tag{90}$$

et encore :

$$\begin{aligned}
F_{\Xi}^{(bl+ll)} &= \frac{2}{h^3} k_B T \int d\vec{r} \int d\vec{p} \theta \frac{1}{1+e^{\theta}} + \frac{2}{h^3} \int d\vec{r} \int d\vec{p} \mu_{\Xi} f(r, p) \\
&\quad - T \frac{2}{h^3} k_B \int d\vec{r} \int_{p>p_0} d\vec{p} \left[\ln(1+e^{\theta}) - \frac{\theta e^{\theta}}{1+e^{\theta}} \right] + F_{\Xi, xc}^{(bl+ll)} \\
&\quad - \frac{1}{2} \int eV_{libres}(r) n_{libres}^{\Xi}(r) d\vec{r} - \int eV_{xc}(r) n_{libres}^{\Xi}(r) d\vec{r}
\end{aligned} \tag{91}$$

$$\begin{aligned}
F_{\Xi}^{(bl+ll)} &= \frac{2}{h^3} k_B T \int d\vec{r} \int d\vec{p} \left[\theta \frac{1}{1+e^{\theta}} - \ln(1+e^{\theta}) + \frac{\theta e^{\theta}}{1+e^{\theta}} \right] + F_{\Xi, xc}^{(bl+ll)} + \frac{2}{h^3} \int d\vec{r} \int d\vec{p} \mu_{\Xi} f(r, p) \\
&\quad - \frac{1}{2} \int eV_{libres}(r) n_{libres}^{\Xi}(r) d\vec{r} - \int eV_{xc}(r) n_{libres}^{\Xi}(r) d\vec{r}
\end{aligned} \tag{92}$$

$$\begin{aligned}
F_{\Xi}^{(bl+ll)} &= \frac{2}{h^3} k_B T \int d\vec{r} \int d\vec{p} [\theta - \ln(1 + e^{\theta})] + F_{\Xi,xc}^{(bl+ll)} + \frac{2}{h^3} \int d\vec{r} \int d\vec{p} \mu_{\Xi} f(r, p) \\
&\quad - \frac{1}{2} \int eV_{libres}(r) n_{libres}^{\Xi}(r) d\vec{r} - \int eV_{xc}(r) n_{libres}^{\Xi}(r) d\vec{r}
\end{aligned} \tag{93}$$

$$\begin{aligned}
F_{\Xi}^{(bl+ll)} &= \frac{2}{h^3} k_B T \int d\vec{r} \int_{p>p_0} d\vec{p} [-\ln(1 + e^{-\theta})] + F_{\Xi,xc}^{(bl+ll)} + Z^* \mu_{\Xi} \\
&\quad - \frac{1}{2} \int eV_{libres}(r) n_{libres}^{\Xi}(r) d\vec{r} - \int eV_{xc}(r) n_{libres}^{\Xi}(r) d\vec{r}
\end{aligned} \tag{94}$$

$$\begin{aligned}
F_{\Xi}^{(bl+ll)} &= -\frac{4\pi}{h^3 \beta^{3/2}} \int d\vec{r} \int_{\theta>\theta_0} d\theta (2m)^{3/2} \left(\frac{\theta}{\beta} - eV(r) + \mu_{\Xi} \right)^{1/2} [\ln(1 + e^{-\theta})] + F_{\Xi,xc}^{(bl+ll)} + Z^* \mu_{\Xi} \\
&\quad - \frac{1}{2} \int eV_{libres}(r) n_{libres}^{\Xi}(r) d\vec{r} - \int eV_{xc}(r) n_{libres}^{\Xi}(r) d\vec{r}
\end{aligned} \tag{95}$$

avec $\theta_0 = -\beta\mu_{\Xi}$.

$$\begin{aligned}
F_{\Xi}^{(bl+ll)} &= -\frac{4\pi}{h^3 \beta^{5/2}} \int d\vec{r} \int_{\theta>\theta_0} d\theta (2m)^{3/2} (\theta - \beta eV(r) + \beta\mu_{\Xi})^{1/2} \ln(1 + e^{-\theta}) + F_{\Xi,xc}^{(bl+ll)} + Z^* \mu_{\Xi} \\
&\quad - \frac{1}{2} \int eV_{libres}(r) n_{libres}^{\Xi}(r) d\vec{r} - \int eV_{xc}(r) n_{libres}^{\Xi}(r) d\vec{r}
\end{aligned} \tag{96}$$

En intégrant par parties :

$$\begin{aligned}
F_{\Xi}^{(bl+ll)} &= -\frac{8\pi\beta^{5/2}(2m)^{3/2}}{3h^3} \int d\vec{r} [(\theta - \beta eV(r) + \beta\mu_{\Xi})^{3/2} \ln(1 + e^{-\theta})]_{\theta_0}^{\infty} \\
&\quad - \frac{8\pi\beta^{5/2}(2m)^{3/2}}{3h^3} \int d\vec{r} \int_{\theta>\theta_0} d\theta [(\theta - \beta eV(r) + \beta\mu_{\Xi})^{3/2} \frac{1}{1 + e^{\theta}}] + F_{\Xi,xc}^{(bl+ll)} + Z^* \mu_{\Xi} \\
&\quad - \frac{1}{2} \int eV_{libres}(r) n_{libres}^{\Xi}(r) d\vec{r} - \int eV_{xc}(r) n_{libres}^{\Xi}(r) d\vec{r}
\end{aligned} \tag{97}$$

$$\begin{aligned}
F_{\Xi}^{(bl+ll)} &= -\frac{8\pi\beta^{5/2}(2m)^{3/2}}{3h^3} \int d\vec{r} (\theta - \beta eV(r) + \beta\mu_{\Xi})^{3/2} [\ln(1 + e^{-\theta})]_{\theta_0}^{\infty} \\
&\quad - \frac{8\pi\beta^{5/2}(2m)^{3/2}}{3h^3} \int d\vec{r} \int_{\theta'>\theta'_0} d\theta' [(\theta')^{3/2} \frac{1}{1 + e^{\theta' - \beta eV(r) - \beta\mu_{\Xi}}}] + F_{\Xi,xc}^{(bl+ll)} + Z^* \mu_{\Xi} \\
&\quad - \frac{1}{2} \int eV_{libres}(r) n_{libres}^{\Xi}(r) d\vec{r} - \int eV_{xc}(r) n_{libres}^{\Xi}(r) d\vec{r}
\end{aligned} \tag{98}$$

avec $\theta'_0 = \beta eV(r)$

$$\begin{aligned}
F_{\Xi}^{(bl+ll)} &= \frac{8\pi\beta^{5/2}(2m)^{3/2}}{3h^3} \int d\vec{r} (\beta e V(r))^{3/2} [\ln(1 + e^{\beta\mu_{\Xi}})] \\
&\quad - \frac{8\pi\beta^{5/2}(2m)^{3/2}}{3h^3} \int d\vec{r} I_{3/2}(y_0, \beta\mu_{\Xi} + y_0) + F_{\Xi,xc}^{(bl+ll)} + Z^* \mu_{\Xi} \\
&\quad - \frac{1}{2} \int e V_{libres}(r) n_{libres}^{\Xi}(r) d\vec{r} - \int e V_{xc}(r) n_{libres}^{\Xi}(r) d\vec{r}
\end{aligned} \tag{99}$$

avec $V(r) = -\frac{Ze}{r} + V_{liés}(r) + V_{libres}(r) + v_{xc}(r)$ le potentiel effectif total de la supraconfiguration, μ_{Ξ} le potentiel chimique des électrons libres, $y_0 = e\beta V(r)$ et $I_{3/2}(x_0, t) = \int_{x_0}^{\infty} \frac{x^{3/2}}{1+\exp(x-t)} dx$.

Annexe F

Théorème du Viriel dérivé de l'équation de Schrödinger et pression des électrons liés

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2\psi(\vec{r},t) + U(r)\psi(\vec{r},t) = i\hbar\frac{\partial\psi(\vec{r},t)}{\partial t} \quad (100)$$

avec $U(r) = -eV(r)$. La moyenne de la coordonnée i de l'opérateur d'impulsion \hat{p} a pour expression :

$$\langle \hat{p}_i \rangle = \int_{\Omega} \psi^* \hat{p}_i \psi d\vec{r} \quad (101)$$

La dérivée par rapport à t de cette moyenne donne :

$$\frac{d\langle \hat{p}_i \rangle}{dt} = \int_{\Omega} \left[\frac{\partial\psi^*}{\partial t} \hat{p}_i \psi + \psi^* \hat{p}_i \frac{\partial\psi}{\partial t} \right] d\vec{r} \quad (102)$$

L'équation 100 nous permet d'écrire :

$$\frac{d\langle \hat{p}_i \rangle}{dt} = \frac{\hbar}{2mi} \int_{\Omega} [\vec{\nabla}^2 \psi^* \hat{p}_i \psi - \psi^* \hat{p}_i \vec{\nabla}^2 \psi] d\vec{r} + \frac{i}{\hbar} \int_{\Omega} [\psi^* U \hat{p}_i \psi - \psi^* \hat{p}_i U \psi] d\vec{r} \quad (103)$$

ou encore :

$$\frac{d\langle \hat{p}_i \rangle}{dt} = \frac{\hbar}{2mi} \int_{\Omega} \vec{\nabla} [\vec{\nabla} \psi^* \hat{p}_i \psi - \psi^* \hat{p}_i \vec{\nabla} \psi] d\vec{r} - \frac{i}{\hbar} \int_{\Omega} \psi^* [\hat{p}_i, U] \psi d\vec{r} \quad (104)$$

A l'aide du théorème de Green, transformons la première intégrale en intégrale de surface :

$$\frac{d\langle \hat{p}_i \rangle}{dt} = \frac{\hbar}{2mi} \sum_j \int_{\partial\Omega} dS_j \left[\frac{\partial\psi^*}{\partial x_j} \hat{p}_i \psi - \psi^* \hat{p}_i \frac{\partial\psi}{\partial x_j} \right] d\vec{r} - \int_{\Omega} \psi^* \frac{\partial U}{\partial x_i} \psi d\vec{r} \quad (105)$$

où nous avons utilisé, dans la seconde intégrale, la relation de commutation : $[\hat{p}_i, U] = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial U}{\partial x_i}$. L'expression $\hat{p}_i = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_i}$ nous permet d'écrire :

$$\frac{d\langle \hat{p}_i \rangle}{dt} = \frac{\hbar}{2mi} \sum_j \int_{\partial\Omega} dS_j \left[\frac{\partial\psi^*}{\partial x_j} \frac{\partial\psi}{\partial x_i} - \psi^* \frac{\partial^2\psi}{\partial x_i \partial x_j} \right] d\vec{r} - \int_{\Omega} \psi^* \frac{\partial U}{\partial x_i} \psi d\vec{r} \quad (106)$$

En régime stationnaire ($\frac{d\langle \hat{p}_i \rangle}{dt} = 0$), l'équation 106 devient :

$$\frac{\hbar}{2mi} \sum_j \int_{\partial\Omega} dS_j \left[\frac{\partial\psi^*}{\partial x_j} \frac{\partial\psi}{\partial x_i} - \psi^* \frac{\partial^2\psi}{\partial x_i \partial x_j} \right] d\vec{r} = \int_{\Omega} \psi^* \frac{\partial U}{\partial x_i} \psi d\vec{r} \quad (107)$$

Dans le cas où nous avons plusieurs électrons et où la température est finie, la relation 107 devient :

$$\frac{\hbar}{2mi} \sum_s f_s \sum_j \int_{\partial\Omega} dS_j \left[\frac{\partial\psi_s^*}{\partial x_j} \frac{\partial\psi_s}{\partial x_i} - \psi_s^* \frac{\partial^2\psi_s}{\partial x_i \partial x_j} \right] d\vec{r} = \sum_s f_s \int_{\Omega} \psi_s^* \frac{\partial U}{\partial x_i} \psi_s d\vec{r} \quad (108)$$

où s représente un état électronique et $f_s = \frac{1}{\exp[\beta(\epsilon_s - \mu)] + 1}$. Nous avons fait apparaître le tenseur :

$$P_{ji} = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_s f_s \left[\frac{\partial \psi_s^*}{\partial x_j} \frac{\partial \psi_s}{\partial x_i} - \psi_s^* \frac{\partial^2 \psi_s}{\partial x_i \partial x_j} \right] \quad (109)$$

$$\sum_j \int_{\partial\Omega} dS_j P_{ji} = - \sum_s f_s \int_{\Omega} \psi_s^* \frac{\partial U}{\partial x_i} \psi_s d\vec{r} \quad (110)$$

$$\sum_j \int_{\Omega} \frac{\partial P_{ji}}{\partial x_j} d\vec{r} = - \sum_s f_s \int_{\Omega} \psi_s^* \frac{\partial U}{\partial x_i} \psi_s d\vec{r} \quad (111)$$

Il est possible de montrer que :

$$\sum_j \frac{\partial P_{ji}}{\partial x_j} = - \sum_s f_s \psi_s^* \frac{\partial U}{\partial x_i} \psi_s \quad (112)$$

C'est la conservation de la quantité de mouvement. Cette relation s'obtient directement à partir de l'équation de Schrödinger :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 \psi_s = (\epsilon_s - U) \psi_s \quad (113)$$

Dérivons par rapport à x_i et multiplions à gauche par ψ_s^* :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \psi_s^* \vec{\nabla}^2 \frac{\partial \psi_s}{\partial x_i} = (\epsilon_s - U) \psi_s^* \frac{\partial \psi_s}{\partial x_i} - \psi_s^* \frac{\partial U}{\partial x_i} \psi_s \quad (114)$$

Ecrivons l'équation de Schrödinger conjuguée et multiplions à droite par $\frac{\partial \psi_s}{\partial x_i}$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 \psi_s^* \frac{\partial \psi_s}{\partial x_i} = (\epsilon_s - U) \psi_s^* \frac{\partial \psi_s}{\partial x_i} \quad (115)$$

Soustrayons l'équation 114 de l'équation 115 :

$$\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla} \cdot \left[\vec{\nabla} \psi_s^* \frac{\partial \psi_s}{\partial x_i} - \psi_s^* \vec{\nabla} \frac{\partial \psi_s}{\partial x_i} \right] = - \psi_s^* \frac{\partial U}{\partial x_i} \psi_s \quad (116)$$

En rappelant que :

$$P_{ji} = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_s f_s \left[\frac{\partial \psi_s^*}{\partial x_j} \frac{\partial \psi_s}{\partial x_i} - \psi_s^* \frac{\partial^2 \psi_s}{\partial x_i \partial x_j} \right] \quad (117)$$

on obtient que :

$$\sum_j \frac{\partial P_{ji}}{\partial x_j} = - \sum_s f_s \psi_s^* \frac{\partial U}{\partial x_i} \psi_s \quad (118)$$

$$\sum_{i,j} x_i \frac{\partial P_{ji}}{\partial x_j} = - \sum_s f_s \sum_i x_i \psi_s^* \frac{\partial U}{\partial x_i} \psi_s \quad (119)$$

$$\sum_{i,j} \int_{\Omega} x_i \frac{\partial P_{ji}}{\partial x_j} d\vec{r} = - \sum_s f_s \sum_i \int_{\Omega} x_i \psi_s^* \frac{\partial U}{\partial x_i} \psi_s d\vec{r} \quad (120)$$

La densité s'écrit $\rho(\vec{r}) = \sum_s f_s \psi_s(\vec{r}, t) \psi_s^*(\vec{r}, t)$. On reconnaît dans l'équation 120 la i^{eme} coordonnée du champ électrique \vec{E} : $E_i = -\frac{\partial U}{\partial x_i}$. L'équation 120 s'écrit par conséquent :

$$\sum_{i,j} \int_{\Omega} x_i \frac{\partial P_{ji}}{\partial x_j} d\vec{r} = \sum_i \int_{\Omega} x_i E_i \rho(\vec{r}) d\vec{r} = \int_{\Omega} \vec{r} \cdot \vec{E}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) = E_{pot} \quad (121)$$

E_{pot} étant l'énergie potentielle totale. Or,

$$\sum_{i,j} \int_{\Omega} x_i \frac{\partial P_{ji}}{\partial x_j} d\vec{r} = \sum_{i,j} \int_{\Omega} \frac{\partial}{\partial x_j} [x_i P_{ji}] d\vec{r} - \sum_{i,j} \int_{\Omega} P_{ji} \frac{\partial x_i}{\partial x_j} d\vec{r} \quad (122)$$

$$\sum_{i,j} \int_{\Omega} x_i \frac{\partial P_{ji}}{\partial x_j} d\vec{r} = \sum_{i,j} \int_{\partial\Omega} x_i P_{ji} dS_j - \sum_{i,j} \int_{\Omega} P_{ji} \delta_{i,j} d\vec{r} \quad (123)$$

Or, dans le cas présent, $P_{ij} = P \delta_{i,j}$. C'est pourquoi :

$$\sum_{i,j} \int_{\Omega} x_i \frac{\partial P_{ji}}{\partial x_j} d\vec{r} = P \sum_{i,j} \int_{\partial\Omega} x_i \delta_{i,j} dS_j - \sum_i \int_{\Omega} P_{ii} d\vec{r} \quad (124)$$

L'introduction du terme P correspond à la définition de la pression.

$$P \sum_{i,j} \int_{\partial\Omega} x_i \delta_{i,j} dS_j = P \int_{\partial\Omega} \vec{r} d\vec{S} = P \int_{\Omega} (\vec{\nabla} \cdot \vec{r}) d\vec{r} = 3P \int_{\Omega} d\vec{r} = 3P\Omega \quad (125)$$

$$\sum_i \int_{\Omega} P_{ii} d\vec{r} = \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \sum_s f_s \int_{\Omega} [\frac{\partial \psi_s^*}{\partial x_i} \frac{\partial \psi_s}{\partial x_i} - \psi_s^* \frac{\partial^2 \psi_s}{\partial x_i \partial x_i}] d\vec{r} \quad (126)$$

autrement dit :

$$\sum_i \int_{\Omega} P_{ii} d\vec{r} = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_s f_s \int_{\Omega} |\vec{\nabla} \psi_s|^2 d\vec{r} - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_s f_s \int_{\Omega} \psi_s^* \vec{\nabla}^2 \psi_s d\vec{r} \quad (127)$$

Le théorème du Viriel s'écrit donc :

$$3P\Omega = K_1 + K_2 + E_{pot} \quad (128)$$

avec :

$$K_1 = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_s f_s \int_{\Omega} |\vec{\nabla} \psi_s|^2 d\vec{r} \quad (129)$$

et

$$K_2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_s f_s \int_{\Omega} \psi_s^* \vec{\nabla}^2 \psi_s d\vec{r} \quad (130)$$

avec $\psi_s(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$. Pour alléger les notations, il est commode d'effectuer le calcul en unités atomiques. Il est alors possible d'écrire :

$$K_2 = - \sum_{n,l,m} \int_0^{\vec{r}_{ws}} f_{nl} |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 (r R_{nl}(r)) \left[\frac{d^2}{dr^2} (r R_{nl}(r)) - \frac{l(l+1)}{r^2} (r R_{nl}(r)) \right] \sin(\theta) d\theta d\phi dr \quad (131)$$

$$K_2 = \sum_{n,l} (2l+1) f_{nl} K_2^{nl} = - \sum_{n,l} (2l+1) f_{nl} \int_0^{r_{ws}} (r R_{nl}(r)) \left[\frac{d^2}{dr^2} (r R_{nl}(r)) - \frac{l(l+1)}{r^2} (r R_{nl}(r)) \right] dr \quad (132)$$

D'autre part :

$$|\nabla \psi(r, \theta, \phi)|^2 = \left[\frac{dR_{nl}(r)}{dr} \right]^2 |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 + \frac{R_{nl}^2(r)}{r^2} \left| \frac{\partial Y_{lm}(\theta, \phi)}{\partial \theta} \right|^2 + \frac{R_{nl}^2(r)}{r^2 \sin^2(\theta)} \left| \frac{\partial Y_{lm}(\theta, \phi)}{\partial \phi} \right|^2 \quad (133)$$

et

$$\begin{aligned} K_1 = & \int_0^{\vec{r}_{ws}} f_{nl} \left[\left[\frac{dR_{nl}(r)}{dr} \right]^2 \sum_{m=-l}^l |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 + \frac{R_{nl}^2(r)}{r^2} \sum_{m=-l}^l \left| \frac{\partial Y_{lm}(\theta, \phi)}{\partial \theta} \right|^2 \right. \\ & \left. + \frac{R_{nl}^2(r)}{r^2 \sin^2(\theta)} \sum_{m=-l}^l \left| \frac{\partial Y_{lm}(\theta, \phi)}{\partial \phi} \right|^2 \right] \sin(\theta) d\theta d\phi r^2 dr \end{aligned} \quad (134)$$

Nous disposons également des relations [1] :

$$\sum_{m=-l}^l |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 = \frac{2l+1}{4\pi} \quad (135)$$

$$\sum_{m=-l}^l \left| \frac{\partial Y_{lm}(\theta, \phi)}{\partial \theta} \right|^2 = \frac{2l+1}{4\pi} \frac{l(l+1)}{2} \quad (136)$$

$$\sum_{m=-l}^l \left| \frac{\partial Y_{lm}(\theta, \phi)}{\partial \phi} \right|^2 = \frac{2l+1}{4\pi} \frac{l(l+1)}{2} \sin^2(\theta) \quad (137)$$

d'où le résultat final pour K_1 :

$$K_1 = \sum_{n,l} (2l+1) \int_0^{r_{ws}} f_{nl} \left[\left[\frac{dR_{nl}(r)}{dr} \right]^2 + \frac{l(l+1)}{r^2} R_{nl}^2(r) \right] r^2 dr \quad (138)$$

E_{pot} est l'énergie potentielle totale. En s'inspirant du calcul de Legrand et Perrot [64], introduisons l'intégrale auxiliaire :

$$\tilde{L}_{nlm} = - \int_0^{\vec{r}_{ws}} f_{nl} r^3 R_{nl}^2(r) |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 \frac{dU}{dr} dr \sin(\theta) d\theta d\phi \quad (139)$$

Extrayons de l'expression 139 la contribution :

$$L_{nl} = \int_0^{r_{ws}} r^3 R_{nl}^2(r) \frac{dU}{dr} dr \quad (140)$$

En intégrant par parties, L_{nl} devient :

$$L_{nl} = [r^3 R_{nl}^2(r) U(r)]_0^{r_{ws}} - \int_0^{r_{ws}} U(r) [3r^2 R_{nl}^2(r) + 2r^3 R_{nl}(r) \frac{dR_{nl}(r)}{dr}] dr \quad (141)$$

$$L_{nl} = r_{ws}^3 R_{nl}^2(r_{ws}) U(r_{ws}) - \int_0^{r_{ws}} U(r) [3r^2 R_{nl}^2(r) + 2r^3 R_{nl}(r) \frac{dR_{nl}(r)}{dr}] dr \quad (142)$$

Posons : $A = r_{ws}^3 R_{nl}^2(r_{ws}) U(r_{ws})$. L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\frac{d^2}{dr^2}(r R_{nl}(r)) - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2}(r R_{nl}(r)) + 2(\epsilon_{nl} - U(r))(r R_{nl}(r)) = 0 \quad (143)$$

L'énergie potentielle $U(r)$ a donc pour expression :

$$U(r) = \frac{1}{2r R_{nl}(r)} \frac{d^2}{dr^2}(r R_{nl}(r)) - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \epsilon_{nl} \quad (144)$$

$$\begin{aligned} L_{nl} = & A - \int_0^{r_{ws}} \left[\frac{3r R_{nl}(r)}{2} \frac{d^2}{dr^2}(r R_{nl}(r)) + r^2 \frac{dR_{nl}}{dr} \frac{d^2}{dr^2}(r R_{nl}(r)) \right. \\ & \left. + [\epsilon_{nl} - \frac{l(l+1)}{r^2}] [3r^2 R_{nl}^2(r) + 2r^3 R_{nl}(r) \frac{dR_{nl}(r)}{dr}] \right] dr \end{aligned} \quad (145)$$

Posons :

$$\alpha = \int_0^{r_{ws}} \frac{3r R_{nl}(r)}{2} \frac{d^2}{dr^2}(r R_{nl}(r)) dr \quad (146)$$

$$\beta = \int_0^{r_{ws}} [\epsilon_{nl} - \frac{l(l+1)}{r^2}] [3r^2 R_{nl}^2(r) + 2r^3 R_{nl}(r) \frac{dR_{nl}(r)}{dr}] dr \quad (147)$$

et :

$$\gamma = \int_0^{r_{ws}} r^2 \frac{dR_{nl}(r)}{dr} \frac{d^2}{dr^2}(r R_{nl}(r)) dr \quad (148)$$

La somme $\alpha + \beta$ donne :

$$\alpha + \gamma = \int_0^{r_{ws}} \left[\frac{3r R_{nl}(r)}{2} \frac{d^2}{dr^2}(r R_{nl}(r)) + r^2 \frac{dR_{nl}}{dr} \frac{d^2}{dr^2}(r R_{nl}(r)) \right] dr \quad (149)$$

$$\begin{aligned} \alpha + \gamma &= \int_0^{r_{ws}} \left[\frac{3r R_{nl}(r)}{2} \left(r \frac{d^2}{dr^2}(R_{nl}(r)) + 2 \frac{dR_{nl}(r)}{dr} \right) + r^2 \frac{dR_{nl}}{dr} \left(r \frac{d^2}{dr^2}(R_{nl}(r)) + 2 \frac{dR_{nl}(r)}{dr} \right) \right] dr \\ &= \int_0^{r_{ws}} \left[\frac{3}{2} r^2 R_{nl}(r) \frac{d^2}{dr^2}(R_{nl}(r)) + 3r R_{nl}(r) \frac{dR_{nl}(r)}{dr} \right. \\ &\quad \left. + r^3 \frac{dR_{nl}(r)}{dr} \frac{d^2}{dr^2}(R_{nl}(r)) + 2r^2 \left[\frac{dR_{nl}(r)}{dr} \right]^2 \right] dr \\ &= I + J \end{aligned} \quad (150)$$

avec :

$$I = \int_0^{r_{ws}} \left[\frac{3}{2} r^2 R_{nl}(r) \frac{d^2}{dr^2}(R_{nl}(r)) + r^3 \frac{dR_{nl}(r)}{dr} \frac{d^2}{dr^2}(R_{nl}(r)) \right] dr \quad (151)$$

$$J = \int_0^{r_{ws}} [3r R_{nl}(r) \frac{dR_{nl}(r)}{dr} + 2r^2 [\frac{dR_{nl}(r)}{dr}]^2] dr \quad (152)$$

L'intégrale I a pour expression :

$$\begin{aligned} I &= \frac{3}{2} \int_0^{r_{ws}} r^2 R_{nl}(r) \frac{d^2}{dr^2} (R_{nl}(r)) dr + \int_0^{r_{ws}} r^3 \frac{dR_{nl}(r)}{dr} \frac{d^2}{dr^2} (R_{nl}(r)) dr \\ &= \frac{3}{2} \int_0^{r_{ws}} r^2 R_{nl}(r) \frac{d^2}{dr^2} (R_{nl}(r)) dr + \frac{[r^3 [\frac{dR_{nl}(r)}{dr}]^2]_0^{r_{ws}}}{2} - \frac{3}{2} \int_0^{r_{ws}} r^2 [\frac{dR_{nl}(r)}{dr}]^2 dr \\ &= \frac{1}{2} r_{ws}^2 [\frac{dR_{nl}}{dr}(r_{ws})]^2 + \frac{3}{2} \int_0^{r_{ws}} r^2 R_{nl}(r) \frac{d^2}{dr^2} (R_{nl}(r)) dr - \frac{3}{2} \int_0^{r_{ws}} r^2 [\frac{dR_{nl}(r)}{dr}]^2 dr \\ &= \frac{1}{2} r_{ws}^2 [r_{ws} D_{nl}^2 R_{nl}^2(r_{ws})] + \frac{3}{2} \int_0^{r_{ws}} r^2 R_{nl}(r) \frac{d^2}{dr^2} (R_{nl}(r)) dr \\ &\quad - \frac{3}{2} \int_0^{r_{ws}} r^2 [\frac{dR_{nl}(r)}{dr}]^2 dr \end{aligned} \quad (153)$$

$$\begin{aligned} \beta &= \int_0^{r_{ws}} [\epsilon_{nl} - \frac{l(l+1)}{r^2}] [3r^2 R_{nl}^2(r) + 2r^3 R_{nl}(r) \frac{dR_{nl}(r)}{dr}] dr \\ &= \int_0^{r_{ws}} \epsilon_{nl} [3r^2 R_{nl}^2(r) + 2r^3 R_{nl}(r) \frac{dR_{nl}(r)}{dr}] dr \\ &\quad - l(l+1) \int_0^{r_{ws}} \frac{1}{2r^2} [3r^2 R_{nl}^2(r) + 2r^3 R_{nl}(r) \frac{dR_{nl}(r)}{dr}] dr \\ &= \epsilon_{nl} \int_0^{r_{ws}} \frac{d}{dr} [r^3 R_{nl}^2(r)] dr \\ &\quad - l(l+1) \int_0^{r_{ws}} [\frac{3}{2} R_{nl}^2(r) + r R_{nl}(r) \frac{dR_{nl}(r)}{dr}] dr \\ &= \epsilon_{nl} r_{ws}^3 R_{nl}^2(r_{ws}) \\ &\quad - l(l+1) \int_0^{r_{ws}} [\frac{3}{2} R_{nl}^2(r) + \frac{1}{2} r \frac{d}{dr} (R_{nl}^2(r))] dr \\ &= \epsilon_{nl} r_{ws}^3 R_{nl}^2(r_{ws}) \\ &\quad - l(l+1) [\int_0^{r_{ws}} R_{nl}^2(r) dr + \frac{1}{2} r_{ws} R_{nl}^2(r_{ws})] \end{aligned} \quad (154)$$

Finalement :

$$\begin{aligned} L_{nl} &= r_{ws}^3 R_{nl}^2(r_{ws}) U(r_{ws}) - \epsilon_{nl} r_{ws}^3 R_{nl}^2(r_{ws}) - \frac{1}{2} r_{ws}^2 [r_{ws} D_{nl}^2 R_{nl}^2(r_{ws})] \\ &\quad + \frac{1}{2} l(l+1) r_{ws} R_{nl}^2(r_{ws}) + X \end{aligned} \quad (155)$$

$$X = -\frac{3}{2} \int_0^{r_{ws}} r^2 \frac{d^2}{dr^2} (R_{nl}(r)) R_{nl}(r) dr + \frac{3}{2} \int_0^{r_{ws}} r^2 [\frac{d}{dr} (R_{nl}(r))]^2 dr$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{3}{2} \int_0^{r_{ws}} r \frac{d}{dr} [(R_{nl}(r))^2] dr - 2 \int_0^{r_{ws}} r^2 \left[\frac{d}{dr} (R_{nl}(r)) \right]^2 dr + l(l+1) \int_0^{r_{ws}} R_{nl}^2(r) dr \\
& = - \int_0^{r_{ws}} [2r R_{nl}(r) \frac{d}{dr} (R_{nl}(r)) + r^2 \left[\frac{d}{dr} (R_{nl}(r)) \right]^2 + r^2 R_{nl}(r) \frac{d^2}{dr^2} (R_{nl}(r))] dr \\
& \quad - \int_0^{r_{ws}} r \frac{d}{dr} (R_{nl}(r)) R_{nl}(r) dr + \frac{1}{2} \int_0^{r_{ws}} r^2 \left[\frac{d}{dr} (R_{nl}(r)) \right]^2 dr \\
& \quad - \frac{1}{2} \int_0^{r_{ws}} r^2 R_{nl}(r) \frac{d^2}{dr^2} (R_{nl}(r)) dr + l(l+1) \int_0^{r_{ws}} R_{nl}^2(r) dr \\
& = - \int_0^{r_{ws}} \frac{d}{dr} [r^2 R_{nl}(r) \frac{d}{dr} (R_{nl}(r))] dr \\
& \quad - \int_0^{r_{ws}} r \frac{d}{dr} (R_{nl}(r)) R_{nl}(r) dr + \frac{1}{2} \int_0^{r_{ws}} r^2 \left[\frac{d}{dr} (R_{nl}(r)) \right]^2 dr \\
& \quad - \frac{1}{2} \int_0^{r_{ws}} r^2 R_{nl}(r) \frac{d^2}{dr^2} (R_{nl}(r)) dr + l(l+1) \int_0^{r_{ws}} R_{nl}^2(r) dr \\
& = -r_{ws} R_{nl}^2(r_{ws}) D_{nl} \\
& \quad - \int_0^{r_{ws}} r \frac{d}{dr} (R_{nl}(r)) R_{nl}(r) dr + \frac{1}{2} \int_0^{r_{ws}} r^2 \left[\frac{d}{dr} (R_{nl}(r)) \right]^2 dr \\
& \quad - \frac{1}{2} \int_0^{r_{ws}} r^2 R_{nl}(r) \frac{d^2}{dr^2} (R_{nl}(r)) dr + l(l+1) \int_0^{r_{ws}} R_{nl}^2(r) dr \tag{156}
\end{aligned}$$

Or,

$$K_2^{nl} = -\frac{1}{2} \int_0^{r_{ws}} (r R_{nl}(r)) \left[\frac{d^2}{dr^2} (r R_{nl}(r)) - \frac{l(l+1)}{r^2} (r R_{nl}(r)) \right] dr \tag{157}$$

$$K_2^{nl} = -\frac{1}{2} \int_0^{r_{ws}} (r R_{nl}(r)) \left[r \frac{d^2}{dr^2} (R_{nl}(r)) + 2 \frac{d}{dr} (R_{nl}(r)) - \frac{l(l+1)}{r^2} (r R_{nl}(r)) \right] dr \tag{158}$$

$$\begin{aligned}
K_2^{nl} &= -\frac{1}{2} \int_0^{r_{ws}} r^2 R_{nl}(r) \frac{d^2}{dr^2} (R_{nl}(r)) dr - \int_0^{r_{ws}} r R_{nl}(r) \frac{d}{dr} (R_{nl}(r)) dr \\
&\quad + \frac{l(l+1)}{2} \int_0^{r_{ws}} R_{nl}^2(r) dr \tag{159}
\end{aligned}$$

Posons : $D_{nl} = \frac{r_{ws}}{R_{nl}(r)} \frac{dR_{nl}(r)}{dr} \Big|_{r_{ws}}$. X s'exprime alors de la manière suivante :

$$X = -r_{ws} R_{nl}^2(r_{ws}) D_{nl} + K_2^{nl} + \frac{l(l+1)}{2} \int_0^{r_{ws}} R_{nl}^2(r) dr + \frac{1}{2} \int_0^{r_{ws}} r^2 \left[\frac{d}{dr} (R_{nl}(r)) \right]^2 dr \tag{160}$$

La somme de toutes ces contributions donne pour L_{nl} :

$$\begin{aligned}
L_{nl} &= r_{ws}^3 R_{nl}^2(r_{ws}) U(r_{ws}) - \epsilon_{nl} r_{ws}^3 R_{nl}^2(r_{ws}) - \frac{1}{2} r_{ws} D_{nl}^2 R_{nl}^2(r_{ws}) \\
&\quad + \frac{1}{2} l(l+1) r_{ws} R_{nl}^2(r_{ws})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -r_{ws}R_{nl}^2(r_{ws})D_{nl} + K_2^{nl} + \frac{l(l+1)}{2} \int_0^{r_{ws}} R_{nl}^2(r)dr \\
& + \frac{1}{2} \int_0^{r_{ws}} r^2 \left[\frac{d}{dr}(R_{nl}(r)) \right]^2 dr
\end{aligned} \tag{161}$$

soit le résultat final :

$$\begin{aligned}
L_{nl} = & K_2^{nl} + \frac{l(l+1)}{2} \int_0^{r_{ws}} R_{nl}^2(r)dr - \frac{1}{2} r_{ws}^3 R_{nl}^2(r_{ws}) \left[\frac{D_{nl}^2 + 2D_{nl} - l(l+1)}{r_{ws}^2} \right. \\
& \left. + 2(\epsilon_{nl} - U(r_{ws})) \right]
\end{aligned} \tag{162}$$

Rappelons que :

$$\tilde{L}_{nlm} = - \int_0^{r_{ws}} f_{nl} r^3 R_{nl}^2(r) |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 \frac{dV}{dr} dr \sin(\theta) d\theta d\phi \tag{163}$$

La relation $\sum_{m=-l}^l |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 = \frac{2l+1}{4\pi}$ permet d'écrire $\sum_{n,l,m} \tilde{L}_{nlm}$ sous la forme :

$$\begin{aligned}
\sum_{n,l,m} \tilde{L}_{nlm} = & K_2 + \sum_{n,l} (2l+1) f_{nl} \frac{l(l+1)}{2} \int_0^{r_{ws}} R_{nl}^2(r)dr \\
& - \sum_{n,l} \frac{2l+1}{8\pi} r_{ws}^3 R_{nl}^2(r_{ws}) |Y_{lm}(\theta_{r_{ws}}, \phi_{r_{ws}})|^2 \left[\frac{D_{nl}^2 + 2D_{nl} - l(l+1)}{r_{ws}^2} \right. \\
& \left. + 2(\epsilon_{nl} + V(r_{ws})) \right] + \sum_{n,l} (2l+1) \int_0^{r_{ws}} r^2 \left[\frac{dR_{nl}(r)}{dr} \right]^2 dr
\end{aligned} \tag{164}$$

Or $\sum_{n,l,m} \tilde{L}_{nlm} = -E_{pot}$. Etant donné que $U(r) = -eV(r)$, il nous est possible d'écrire :

$$\begin{aligned}
& K_2 + K_1 \\
& - \frac{1}{2} \sum_{n,l} \frac{2(2l+1)}{8\pi} f_{nl} r_{ws}^3 R_{nl}^2(r_{ws}) |Y_{lm}(\theta_{r_{ws}}, R_{r_{ws}})|^2 \left[\frac{D_{nl}^2 + 2D_{nl} - l(l+1)}{r_{ws}^2} + 2(\epsilon_{nl} + V(r_{ws})) \right] \\
& = -E_{pot}
\end{aligned} \tag{165}$$

Le théorème du Viriel s'écrit $E_{pot} + K_1 + K_2 = 4\pi r_{ws}^3 P$. Nous obtenons donc l'expression suivante de la pression :

$$P = \frac{1}{2} \frac{1}{8\pi} \sum_{n,l} 2(2l+1) f_{nl} [R_{nl}(r_{ws})]^2 \left[\frac{D_{nl}^2 + 2D_{nl} - l(l+1)}{r_{ws}^2} + 2(\epsilon_{nl} + V(r_{ws})) \right] \tag{166}$$

qui s'écrit, en unités du système international :

$$P = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{8\pi} \sum_{n,l} 2(2l+1) f_{nl} [R_{nl}(r_{ws})]^2 \left[\frac{D_{nl}^2 + 2D_{nl} - l(l+1)}{r_{ws}^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (\epsilon_{nl} + eV(r_{ws})) \right] \tag{167}$$

Cette formule est équivalente à la formule 3.175.

Annexe G

Corrections quantiques à la pression Thomas-Fermi

Le modèle Thomas-Fermi est un modèle semi-classique, correspondant à un développement des grandeurs physiques en puissances du paramètre semi-classique $\delta = \zeta^2 = (\bar{\lambda}/L)^2$, $\bar{\lambda}$ étant la longueur d'onde de de Broglie de l'électron et L la dimension caractéristique du système.

Il peut être intéressant d'évaluer la contribution d'un effet quantique comme la diffusivité des orbites de Bohr. Cet effet est associé au principe d'incertitude. Les effets quantiques constituent une violation du caractère local de la relation entre le potentiel et la densité, chose inévitable du fait de la valeur finie de la longueur d'onde de de Broglie de l'électron. La prise en compte de ces effets consiste à considérer les gradients du potentiel. Il s'agit ainsi d'une correction au principe de quasi-uniformité qui sous-tend le modèle Thomas-Fermi. La correction quantique à la pression s'écrit [55] :

$$\delta P = -\frac{8\pi m(k_B T)^2}{3h^3} \frac{I_{1/2}^2 I_{1/2}''}{I_{1/2}'} \quad (168)$$

On peut remarquer que cette correction quantique prend des valeurs petites, certes, mais plus importantes que la pression due aux électrons liés. Elle est d'autant plus importante que la température est élevée. Pour une densité de $10g/cm^3$ et une température de $100eV$, elle atteint des valeurs qui sont du même ordre de grandeur que la contribution de l'échange-corrélation. S'il est possible de se permettre, au vu des différents ordres de grandeur, de négliger la pression due aux électrons liés, surtout si les effets de structure de bandes et de liaison chimique nous importent peu, en revanche il semble que la contribution de cet effet quantique soit importante lorsque la température augmente. Cependant, bien que dans les tables 1 et 2 figurent la pression d'échange-corrélation, la pression due aux électrons liés et la correction quantique à la pression, ces trois contributions ne sont pas indépendantes. En principe, le terme d'échange-corrélation au sens de la théorie de Kohn-Sham [59] devrait contenir cette correction quantique. Il s'agit donc ici simplement d'une étude qualitative d'une correction quantique à la pression et pas d'une contribution supplémentaire.

| Supraconfiguration | P_{libres} | P_{xc} | δP_{quant} | $P_{liés}$ |
|----------------------------------|--------------|----------|--------------------|-----------------|
| $(1s2s)^4(2p)^6(3s)(3p)^2(3d)^3$ | 170.79 | -5.95 | $-1.51.10^{-2}$ | $-3.72.10^{-4}$ |
| $(1s2s)^4(2p)^6(3s)(3p)^3(3d)^3$ | 157.35 | -5.29 | $-1.30.10^{-2}$ | $-7.51.10^{-4}$ |
| $(1s2s)^4(2p)^6(3s)(3p)^2(3d)^2$ | 184.09 | -6.63 | $-1.73.10^{-2}$ | $-1.28.10^{-4}$ |
| $(1s2s)^4(2p)^6(3s)(3p)^3(3d)^2$ | 170.78 | -5.95 | $-1.51.10^{-2}$ | $-2.63.10^{-4}$ |
| $(1s2s)^4(2p)^6(3s)(3p)^2(3d)^4$ | 157.34 | -5.29 | $-1.30.10^{-2}$ | $-9.84.10^{-4}$ |
| $(1s2s)^4(2p)^6(3s)(3p)^3(3d)^4$ | 143.77 | -4.64 | $-1.10.10^{-2}$ | $-1.96.10^{-3}$ |
| $(1s2s)^4(2p)^6(3s)(3p)^2(3d)^1$ | 197.27 | -7.32 | $-1.96.10^{-2}$ | $-3.77.10^{-5}$ |
| $(1s2s)^4(2p)^6(3s)(3p)^2(3d)^3$ | 157.36 | -5.29 | $-1.30.10^{-2}$ | $-7.35.10^{-4}$ |
| $(1s2s)^4(2p)^6(3s)(3p)^3(3d)^1$ | 184.08 | -6.63 | $-1.76.10^{-2}$ | $-7.98.10^{-5}$ |

TAB. 1 – Comparaison entre la pression (Mb) des électrons liés, la pression d'échange-corrélation et la correction quantique à la pression Thomas-Fermi pour le plasma de nickel à la densité de $10g/cm^3$ et la température de $25eV$

| Supraconfiguration | P_{libres} | P_{xc} | δP_{quant} | $P_{liés}$ |
|-----------------------------------|--------------|----------|--------------------|------------|
| $(1s2s2p)^{10}(3s)^2(3p)^6(3d)^5$ | 17.02 | -2.03 | -1.77 | -0.122 |
| $(1s2s2p)^{10}(3s)^2(3p)^6(3d)^4$ | 20.35 | -2.46 | -2.34 | -0.052 |
| $(1s2s2p)^{10}(3s)^2(3p)^6(3d)^6$ | 23.82 | -2.94 | -2.96 | -0.020 |
| $(1s2s2p)^{10}(3s)^2(3p)^6(3d)^3$ | 20.33 | -2.46 | -2.34 | -0.060 |
| $(1s2s2p)^{10}(3s)^2(3p)^5(3d)^5$ | 23.80 | -2.94 | -2.96 | -0.026 |
| $(1s2s2p)^{10}(3s)^2(3p)^5(3d)^4$ | 17.00 | -2.03 | -1.77 | -0.131 |
| $(1s2s2p)^{10}(3s)^2(3p)^6(3d)^7$ | 27.32 | -3.44 | -3.61 | -0.010 |
| $(1s2s2p)^{10}(3s)^2(3p)^5(3d)^6$ | 30.85 | -3.44 | -3.61 | -0.007 |
| $(1s2s2p)^{10}(3s)^2(3p)^5(3d)^3$ | 23.78 | -3.95 | -4.27 | -0.036 |

TAB. 2 – Comparaison entre la pression (Mb) des électrons liés, la pression d'échange-corrélation et la correction quantique à la pression Thomas-Fermi pour le plasma de nickel à la densité de $10g/cm^3$ et la température de $100eV$

Liste de symboles et d'abréviations

| | |
|-----------------------------------|--|
| Ξ | : supraconfiguration |
| σ | : supracouche |
| Q_σ | : nombre d'électrons liés d'une supracouche |
| Q_Ξ | : charge d'une supraconfiguration |
| μ | : potentiel chimique |
| ν | : fréquence |
| ω | : pulsation |
| κ_ν | : opacité spectrale |
| $\sigma(\nu)$ ou $\sigma(\omega)$ | : section efficace de photo-absorption spectrale |
| $T(\nu)$ | : transmission |
| Ω | : volume |
| W_Ξ | : probabilité d'une supraconfiguration |
| \tilde{W}_i | : probabilité ionique |
| P | : pression |
| indice xc | : échange-corrélation |
| r_{ws} | : rayon de la sphère de Wigner-Seitz |
| ρ_i | : densité ionique en g/cm^3 |
| $\vec{\rho}$ | : vecteur des densités partielles ioniques |
| ρ_{tot} | : densité de matière du plasma en g/cm^3 |
| \vec{Y} | : vecteur des différences de pressions ioniques |
| T | : température |
| Γ | : paramètre de couplage |
| n_i | : nombre d'ions par unité de volume |
| n_e | : nombre d'électrons par unité de volume |
| $n(\vec{r})$ | : densité électronique au point \vec{r} |
| $V(\vec{r})$ | : potentiel |
| $U(\vec{r})$ | : énergie potentielle : $U(\vec{r}) = -eV(\vec{r})$ |
| \hat{K} | : opérateur énergie cinétique |
| E_{cin} | : énergie cinétique |
| E_{pot} | : énergie potentielle |
| I_r | : intégrale de Slater à un électron |
| V_{rs} | : intégrale de Slater à deux électrons |
| U_Ξ | : somme statistique (fonction de partition) de la supraconfiguration Ξ |
| U_{σ, Q_σ} | : somme statistique (fonction de partition) de la supracouche σ |
| Ω | : grand-potentiel |
| F | : énergie libre |
| G | : enthalpie libre |
| U | : énergie interne |
| \vec{D} | : moment dipolaire |
| $\chi(\vec{r}, \vec{r}', \omega)$ | : susceptibilité |
| $\delta n(\vec{r}, \omega)$ | : densité électronique induite |
| $\alpha(\omega)$ | : polarisabilité électronique |
| $G_R(\vec{r}, \vec{r}', \omega)$ | : fonction de Green retardée |
| LDA | : Local Density Approximation. Approximation de la densité locale |

DTA : Detailed Term Accounting. Traitement détaillé des transitions entre micro-états

UTA : Unresolved Transition Array. Faisceau de transitions non résolu

STA : Super Transition Array. Superfaisceau de transitions

\bar{l} : libre parcours moyen

I_n : intégrale de Fermi d'ordre n :

$$I_n(x_0, \eta) = \int_{x_0}^{\infty} \frac{x^n}{1 + \exp[x - \eta]} dx$$

n : nombre quantique principal

l : nombre quantique orbital

m : nombre quantique magnétique

j : nombre quantique, norme du vecteur $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$

P_{nl} : population de la sous-couche nl

g_{nl} : dégénérescence de la sous-couche nl

$M_I^{\Xi, \alpha \rightarrow \beta}$: moment de transition d'ordre I à partir Ξ correspondant à la transition $\alpha \rightarrow \beta$

$\psi_{nlm}(\vec{r})$: fonction d'onde monoélectronique

$\psi_{0i}(\vec{r})$: fonction d'onde monoélectronique dans le cas statique

$\psi_{1i}(\vec{r}, \omega)$: fonction d'onde monoélectronique en présence de $\phi_{ext}(\vec{r}, \omega)$

$\phi_{ext}(\vec{r}, \omega)$: potentiel extérieur dépendant de la fréquence

$R_{nl}(r)$: partie radiale de la fonction d'onde

D_{nl} : dérivée logarithmique de la partie radiale R_{nl} multipliée par r évaluée en r_{ws} :

$$D_{nl} = \frac{r_{ws}}{R_{nl}(r)} \left. \frac{dR_{nl}(r)}{dr} \right|_{r_{ws}}$$

$y_{nl}(r)$: partie radiale de la fonction d'onde multipliée par r

$Y_{lm}(\theta, \phi)$: harmonique sphérique

ϵ_F : énergie de Fermi

λ_F : longueur de Fermi

λ_{TF} : longueur de Thomas-Fermi

OCP : One Component Plasma

HNC : HyperNetted Chain

$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}$: symboles $3j$ de Wigner

$\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_4 & j_5 & j_6 \end{Bmatrix}$: symboles $6j$ de Wigner

Résumé

L'objectif de ce travail de thèse est d'améliorer la caractérisation des différentes espèces ioniques présentes dans les plasmas. La modélisation de la thermodynamique de ces plasmas est importante, notamment pour décrire leur capacité à absorber le rayonnement électromagnétique. L'écrantage des ions par les électrons libres joue un rôle capital dans cette thermodynamique. Le nombre de configurations électroniques du plasma est considérable, ce qui rend leur traitement détaillé prohibitif. Une approche récente fondée sur l'approximation des "supraconfigurations" permet de regrouper les configurations électroniques des ions en quelques centaines ou milliers de supraconfigurations pertinentes. Chaque supraconfiguration est caractérisée par un potentiel ainsi qu'une base d'états quantiques à un électron qui sont calculés de manière auto-cohérente. Ce travail de thèse constitue une amélioration de la méthode des supraconfigurations, prenant en compte l'écrantage des ions par les électrons délocalisés et assurant simultanément que chaque espèce ionique a le même environnement plasma. Ainsi, l'approche proposée assure non seulement la neutralité électrique du plasma, mais aussi, en faisant varier les volumes des sphères ioniques, l'égalité de la pression électronique du plasma autour de chaque ion. Cette égalité est obtenue par un calcul itératif fondé sur la méthode de Newton multi-dimensionnelle. Ce calcul est complexe mais la méthode converge et permet, dans le cas de plasmas de fortes densités (de l'ordre de la densité du solide), de mieux tenir compte de phénomènes d'ionisation par pression. L'impact de cette nouvelle approche thermodynamique sur le calcul de spectres de photo-absorption a été étudié. Des comparaisons avec des spectres expérimentaux obtenus au laboratoire LULI ont été effectuées. Une nouvelle règle de somme concernant la densité dipolaire induite a été obtenue dans le cadre d'une étude de la réponse linéaire prenant en compte l'écrantage dynamique dans les plasmas.

Abstract

This work is an improvement of the characterisation of ionic species in plasmas. It is important to model the thermodynamics of these plasmas, especially in order to describe their ability to absorb radiations. The screening of ions by free electrons plays a crucial role in these thermodynamics. The number of electronic configurations in the plasma is huge, which makes their individual treatment prohibitive. A recently developed approach based on the "superconfiguration" approximation enables to group electronic configurations into several hundreds or thousands of relevant superconfigurations. Each superconfiguration is characterised by a potential and a one-electron-quantum-state basis calculated in a self-consistent way. The present work consists in an improvement of the superconfiguration method, in which the screening of ions by free electrons is taken into account and each ionic specie has the same plasma environment. Therefore, the proposed approach not only assures that the plasma is electrically neutral, by also gives, varying the volume of each ion sphere, the equality of the electronic pressure around each ion. This equality is obtained by a multi-dimensional Newton method. The latter calculation is complex but the method is definitely convergent and allows, in case of high-density plasmas (about density of solids) to take pressure ionisation phenomena into account. The influence of the new thermodynamics on photo-absorption spectra has been studied. Comparisons with experimental spectra obtained in LULI laboratory have been investigated. In the framework of dynamic linear response theory, a new sum rule for the induced dipolar density has been developed.